



*Facultad  
de  
Ciencias*

# **Nano-óptica de campo cercano y campo lejano: modelos dipolares**

**(Near Field and Far Field Nano-optics: Dipolar  
Models)**

*Trabajo de Fin de Grado  
para acceder al*

**GRADO EN FÍSICA**

Autor: Carlos Crespo Menéndez

Director: Francisco González Fernández

Co-Director: Fernando Moreno Gracia

Junio-2021



## Resumen

El comportamiento electromagnético de nanoestructuras metálicas en el ámbito de la nanofotónica resulta de gran interés por las numerosas aplicaciones que tiene. Este tipo de nanopartículas, al ser iluminadas con radiación espectralmente adecuada, son capaces de generar resonancias plasmónicas localizadas, lo que se traduce en una intensificación del campo electromagnético en las inmediaciones de dichas nanopartículas. La mayoría de los experimentos que se realizan son en aproximación de campo lejano, a grandes distancias de las muestras, pero las moléculas analizadas se colocan en el entorno de las nanoestructuras. Esto hace que conocer la respuesta espectral, de las estructuras en cuestión, en ambos regímenes sea de gran interés. De esta forma, se pueden comparar ambos comportamientos y así evitar cometer errores sistemáticos en las medidas realizadas. En este trabajo, se estudia el comportamiento electromagnético de nanopartículas metálicas aisladas o formando sistemas de dímeros, en los que las partículas se han considerado con tamaños mucho menores que la longitud de onda de la radiación incidente. Para el caso de partículas aisladas, el estudio realizado se ha llevado a cabo mediante la teoría de Mie y con el modelo de Lorentz-Drude (considerando las partículas como dipolos). Por su parte, para los dímeros hemos hecho uso del método del dipolo acoplado (considerando las interacciones entre nanopartículas) para estudiar su comportamiento espectral. En el estudio realizado nos hemos centrado en el análisis espectral del campo difundido. En concreto, se han observado los desplazamientos y ensanchamientos de las resonancias plasmónicas en función del tamaño de las nanopartículas, y de la distancia entre ellas en el caso de los dímeros. Los resultados encontrados muestran los desplazamientos de las resonancias plasmónicas tanto en campo cercano como en lejano, la presencia de "hot spots" en dímeros y la posibilidad de usar estos sistemas como sensores del medio que los rodea. El estudio se ha realizado para dos materiales metálicos diferentes: Oro, con frecuencia de resonancia en el rango del visible (entorno a 550nm), y Galio, con frecuencia de resonancia próxima al ultravioleta cercano (alrededor de 450nm).

**Palabras clave:** nanofotónica, método del dipolo acoplado, scattering de Mie, resonancia plasmónica, aproximación dipolar, campo cercano, campo lejano.

## Abstract

The electromagnetic behaviour of metallic nanostructures in the nanophotonic field is of great interest because of its numerous applications. This type of nanoparticles are able to generate localized plasmon resonances when they are illuminated with adequate spectral radiation which translates into an enhancement of the electromagnetic field in the vicinity of the nanoparticle. Most experiments carried out are performed in far field approach, but the analysed molecules are in the vicinity of these nanostructures. So, it is of great interest to know the spectral response in both approaches in order to compare performances and avoid systematic errors in measurements. This report studied the electromagnetic behaviour of isolated metallic nanoparticles and dimers, considering particle sizes much smaller than the wavelength of the incident radiation. For isolated particles, the study has been carried out by means of the Mie theory and with the Lorentz-Drude model (considering the particles as dipoles). On the other hand, for dimers we have used the couple dipole method (considering the interactions between particles) to study their spectral behaviour. In the study we focused on the spectral analysis of the scattering field. In particular in observing the red-shift and broadening of the localized plasmon resonances as a function of particle size, and distance between particles for the dimers case. The results found show the resonance shift both in the near and far field, the presence of hot spots for dimers and the possibility of using these systems as sensors of the surrounding environment. In the study we have used two different metallic materials: Gold, whose resonance frequency is in the visible range (approximately 550nm), and Gallium, whose resonance frequency is close to the near ultraviolet (approximately 450nm).

**Key words:** nanophotonic, coupled dipole method, Mie scattering, plasmon resonance, dipole approximation, near field, far field

# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Aplicaciones . . . . .	2
1.1.1	Scattering Raman intensificado por superficie . . . . .	2
1.1.2	Biomedicina . . . . .	3
1.1.3	Células solares . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Objetivo y Esquema de trabajo</b>	<b>5</b>
2.1	Objetivo . . . . .	5
2.2	Esquema del trabajo . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Partículas aisladas</b>	<b>6</b>
3.1	Teoría de Mie . . . . .	6
3.1.1	Campo dispersado por una partícula . . . . .	6
3.1.2	Secciones eficaces . . . . .	10
3.1.3	Intensidad dispersada . . . . .	10
3.2	Aproximación electrostática . . . . .	12
3.2.1	Modelo de Drude-Lorentz . . . . .	13
3.2.2	Campos $\vec{E}$ y $\vec{H}$ generados por un dipolo eléctrico aislado . . . . .	16
3.3	Resultados . . . . .	18
3.3.1	Partícula aislada de Au . . . . .	19
3.3.2	Partícula aislada de Ga . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Dímeros</b>	<b>30</b>
4.1	Método de dipolo acoplado . . . . .	30
4.2	Resultados . . . . .	34
4.2.1	Dímeros de partículas de Oro . . . . .	34
4.2.2	Dímeros de partículas de Galio . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>42</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>44</b>

# Capítulo 1

## Introducción

La nanofotónica se basa en el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia cuando se trabaja en escala nanométrica. Una de sus principales ramas es la plasmónica, cuyo estudio se centra en los fenómenos producidos con sistemas de nanopartículas metálicas. En concreto, esta disciplina se basa en el estudio de las oscilaciones colectivas que sufren los electrones libres al iluminar un material metálico con radiación electromagnética, conocidas como plasmones. Dentro de los plasmones podemos diferenciar entre dos tipos: de superficie y de superficie localizados.

Los **plasmones de superficie** se producen cuando la radiación electromagnética incide sobre una interfase metal-dieléctrico, lo que da lugar a ondas electromagnéticas como resultado del acoplamiento del campo incidente con las oscilaciones del plasma de electrones del metal. Estas ondas se encuentran confinadas en la dirección perpendicular, en dicha interfase, y además son evanescentes, cuya intensidad decae en la dirección perpendicular [1].

Si el plasma de electrones está confinado en estructuras en escala nanométrica, entonces su interacción con la radiación electromagnética ocasionará rápidas oscilaciones de plasma, lo que incidiendo con una radiación de frecuencia adecuada provocará efectos de resonancia conocidos como **plasmones superficiales localizados**. Estas resonancias dan lugar a efectos físicos entre los que destaca la gran amplificación que sufre el campo electromagnético en las inmediaciones de la nanoestructura [2]. Esta intensificación del campo eléctrico dispersado entorno a la nanopartícula depende fuertemente de las propiedades ópticas del material, su tamaño, el medio en el que se encuentra inmerso o la forma de la partícula.

La existencia de los plasmones superficiales depende de que la función dieléctrica,  $\epsilon_m$ , de la nanopartícula tenga parte real negativa,  $Re(\epsilon_m) < 0$ . Además, estos plasmones se traducen en resonancias bien definidas cuando el material tiene pérdidas suficientemente pequeñas, o lo que es lo mismo,  $Im(\epsilon_m) \ll -Re(\epsilon_m)$ . Los metales que cumplen simultáneamente ambas propiedades son considerados metales con buen comportamiento plasmónico [2]. Este es el caso del Oro para la región estudiada de [300-800]nm, aproximadamente, mientras que el Galio presenta grandes pérdidas. Estos han sido los materiales elegidos para el estudio ya que de esta forma se aporta una visión de los diferentes comportamientos en función de las propiedades ópticas.

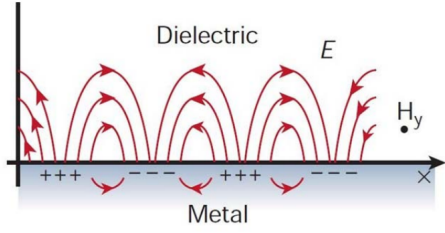


Figura 1.1: Esquema de un plasmón de superficie en la interfase entre el medio metálico y el medio dieléctrico [3].

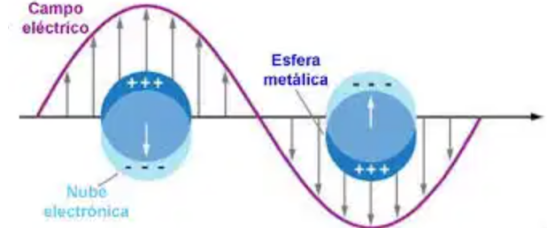


Figura 1.2: Esquema de un plasmón localizado superficial en una nanoestructura metálica con nanopartículas menores que la longitud de onda incidente [4].

Un aspecto importante en el estudio espectral de las resonancias plasmónicas, es el distinto comportamiento en el régimen cercano ( $kr \ll 1$ , siendo  $k$  el número de onda y  $r$  la distancia a la nanopartícula) y en el régimen lejano ( $kr \gg 1$ ). Tal y como se recogen en [5], existe un corrimiento de la posición de las resonancias hacia longitudes de onda mayores, así como un ensanchamiento de dichas resonancias cuando uno se desplaza del régimen de campo lejano al campo cercano. Además, estos fenómenos también pueden ser apreciados al variar el tamaño de las partículas o el medio en el que se encuentran.

Un ejemplo de la importancia de estos fenómenos reside en que cuando se pretende realizar experimentos espectrales sobre una molécula, esta va a estar expuesta al campo eléctrico dispersado en el régimen de campo cercano. Sin embargo, las mediciones se realizan en campo lejano, y por tanto, hay que tener en cuenta esta discrepancia entre las propiedades espectrales de las resonancias en los dos regímenes para no cometer errores sistemáticos en la medida.

## 1.1 Aplicaciones

El uso de nanopartículas metálicas y las consecuencias derivadas de la presencia de las resonancias plasmónicas dan lugar a un gran número de aplicaciones en campos nanotecnológicos relacionados con aspectos tan diversos como las comunicaciones, la salud, técnicas espectroscópicas o almacenamiento de la información, algunas de las cuales se explican a continuación.

### 1.1.1 Scattering Raman intensificado por superficie

La técnica del scattering Raman intensificado por superficie o SERS (Surface-enhanced Raman scattering) es una técnica de espectroscopia vibracional que permite la detección estructural altamente sensitiva de moléculas dispuestas sobre un sustrato de nanopartículas metálicas. Este sustrato produce una intensificación del campo electromagnético como consecuencia de la excitación de los plasmones superficiales localizados. Estas amplificaciones de la dispersión pueden llegar a ser del orden de factores  $10^8$  o incluso mayores [6].

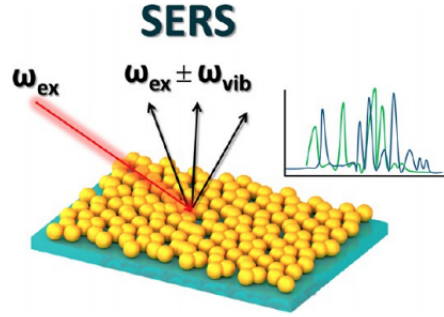


Figura 1.3: La señal Raman involucra la absorción de un fotón incidente con una cierta frecuencia y la reemisión de radiación con una nueva frecuencia resultado de la dispersión Raman: Stokes/anti-Stokes, que se corresponden con los términos de suma o diferencia, respectivamente. [7].

### 1.1.2 Biomedicina

Las nanopartículas poseen tamaños comparables a los virus, cadenas de ADN, células o bacterias, por lo que pueden interactuar con ellos aumentando la eficiencia y especificidad de los tratamientos. Además, estos pueden ser aplicados directamente en el interior del organismo debido a la alta biocompatibilidad de algunos metales.

Uno de los usos que se da a la nanoplasmonica en este campo es la secuenciación de ADN, es decir, la determinación del orden de los nucleótidos. Para ello, se sigue el proceso mostrado en la Figura 1.4 [8]: la cadena de ADN está unida a una nanopartícula metálica (NP) (comúnmente de Oro) (a), se tiene una superficie de detección cubierta con patrones de oligonucleótidos para ser usados como sensores (b). De esta forma, los complejos NP/ADN se acumulan sobre la superficie e iluminando con una radiación con la frecuencia plasmónica del Oro es posible detectar las regiones donde se acumulan los complejos (c).

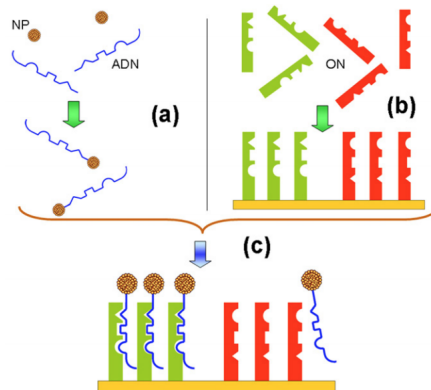


Figura 1.4: Esquema del proceso de secuenciación de ADN por medio del uso de nanopartículas.

### 1.1.3 Células solares

La forma de obtención de energía solar más utilizada hoy en día es mediante aparatos fotovoltaicos. Estos aparatos basan su funcionamiento en uniones p-n, donde los pares electrón-hueco creados por absorción de luz son separados dando lugar a una acumulación de cargas que produce el voltaje eléctrico. Sin embargo, estos detectores que suelen estar hechos de Silicio, son poco eficientes, ya



que se necesitan grandes espesores para lograr absorber la mayor cantidad de la luz incidente a causa de la naturaleza del gap indirecto de este material. Pero la utilización de grandes espesores provoca un aumento de la probabilidad de recombinación electrón-hueco aumentando las pérdidas y haciendo necesaria una mayor cantidad de material.

Incorporando nanopartículas en las células solares, surgen varios mecanismos para mejorar esta eficiencia. Por un lado, colocando las nanopartículas en la superficie del dispositivo, la mayor sección eficaz de scattering asociada con los plasmones superficiales puede hacer que se dispersen los rayos normales de luz incidente. Y con una geometría adecuada, se podría conseguir una reflexión total en el interior de la célula, quedando los fotones atrapados hasta que finalmente se absorben. Por otro lado, explotando las resonancias plasmónicas, si se sitúan nanopartículas en la unión entre las fases, la concentración de luz y amplificación en las inmediaciones de las nanopartículas, cuando las resonancias plasmónicas son excitadas, aumentarían la eficiencia de absorción. Estas casuísticas se muestran en la Figura 1.5 [8].

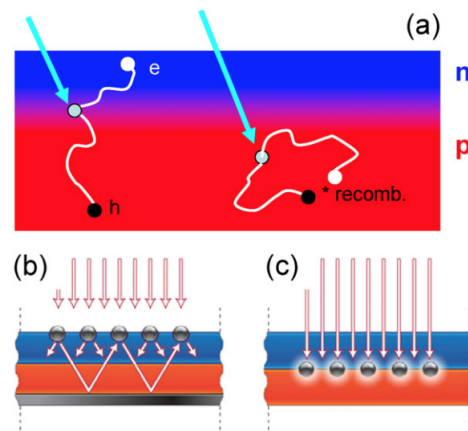


Figura 1.5: (a) Se muestra el esquema de la célula fotovoltaica sin la inclusión de nanopartículas. (b) Se añaden nanopartículas sobre la superficie de la célula. (c) Se añaden las nanopartículas en la unión entre las fases.

## Capítulo 2

# Objetivo y Esquema de trabajo

### 2.1 Objetivo

El objetivo del trabajo es el estudio del comportamiento electromagnético tanto de partículas aisladas metálicas, con tamaño mucho menor que la longitud de onda de la radiación incidente, como de dímeros de partículas metálicas. Se han analizado los casos en aproximación de campo cercano y de campo lejano cuando se les ilumina con una onda electromagnética. Nos centramos, en particular, en el análisis espectroscópico de las resonancias plasmónicas de orden dipolar. Estudiaremos la evolución de la posición y el desplazamiento de la resonancia y su ensanchamiento en función del tamaño de la partícula, la distancia entre ellas (para dímeros) y del medio en el que se encuentren inmersas. En el caso de los sistemas con más de una nanopartícula (dímeros), cuando son iluminados se produce una interacción entre ellas. La influencia de esta interacción en los ensanchamientos y desplazamientos espectrales también será objeto de estudio, cobrando especial importancia el análisis del "hot spot" debido a la interacción. En este trabajo se tratarán dos metales distintos con propiedades ópticas diferentes: Oro, con frecuencia de resonancia en el rango del visible (entorno a 550nm) y Galio, cuya resonancia se encuentra próxima al UV cercano (entorno a 450nm). Además, el Galio presenta una mayor absorción de la radiación incidente que el Oro en el rango espectral considerado.

### 2.2 Esquema del trabajo

Este trabajo está dividido en cinco capítulos. En el Capítulo 3 se considera el caso de una nanopartícula metálica aislada con simetría de revolución, comenzando por un estudio con la teoría de Mie para comprender como es dispersada y absorbida la luz por una de ellas. Esto nos permite estudiar en que rangos de tamaños las contribuciones eléctricas y magnéticas y que órdenes (dipolares, cuadrupolares,...) son los más importantes. Posteriormente, se presenta el análisis empleando la aproximación electrostática, abordando el origen del dipolo eléctrico y de las resonancias que origina mediante el modelo de Drude-Lorentz. Finalmente, se muestran los resultados obtenidos para partículas de Oro y de Galio, analizando partículas con diversos radios. En el Capítulo 4 se presenta el caso de sistemas de nanopartículas, para el caso más sencillo: dímeros. Para este problema se usa el método del dipolo acoplado (CDM), que tiene en cuenta los campos de scattering que origina la interacción entre las partículas vecinas, así como el del propio campo incidente. Los resultados mostrados a final del capítulo ponen de manifiesto el comportamiento electromagnético de dímeros compuestos por dos partículas idénticas de Oro o Galio. Por último, en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones extraídas del estudio realizado en los capítulos previos.

## Capítulo 3

# Partículas aisladas

### 3.1 Teoría de Mie

La teoría de Mie, desarrollada por Gustav Mie en 1908 [9], proporciona una solución analítica al problema de absorción y scattering de luz por parte de una partícula esférica de radio e índice de refracción arbitrarios al ser iluminada adecuadamente. En esta sección se va a detallar esta teoría siguiendo el desarrollo llevado a cabo por C. Bohren y D. R. Huffman [10].

#### 3.1.1 Campo dispersado por una partícula

Un campo electromagnético inmerso en un medio lineal, isótropo y homogéneo satisface la ecuación de ondas

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0, \quad \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0, \quad (3.1)$$

donde  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$  son los campos eléctrico y magnético, respectivamente, y  $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$  siendo  $\epsilon$  la permitividad eléctrica,  $\mu$  la permeabilidad magnética, ambos referidos al medio que rodea la partícula, y  $\omega$  la frecuencia angular de la radiación.

Por otro lado, se tiene que la divergencia de ambos campos es nula, suponiendo que la densidad de cargas es cero, y, además, ambos están relacionados por medio del rotacional según las siguientes expresiones

$$\nabla \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H}, \quad \nabla \times \vec{H} = -i\omega\epsilon\vec{E}.$$

Es posible construir una función vectorial  $\vec{M}$  de forma que, para un vector constante arbitrario  $\vec{c}$  y una función escalar  $\psi$ , satisfaga la ecuación de ondas y que su divergencia sea nula,  $\nabla \cdot \vec{M} = 0$ ,

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{c}\psi). \quad (3.2)$$

Además, a partir de la expresión (3.2), podemos construir una nueva función vectorial cumpliendo estas mismas propiedades, de forma que ambos campos estén relacionados por medio del rotacional

$$\vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{k}, \quad (3.3)$$

de tal manera que las funciones  $\vec{M}$  y  $\vec{N}$  cumplan todas las propiedades del campo electromagnético.

Por medio de los campos (3.2) y (3.3), denominados vectores armónicos, el problema inicial consistente en resolver las ecuaciones de los campos (3.1), se puede simplificar a encontrar soluciones para la ecuación de onda escalar:

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0. \quad (3.4)$$

Para resolver esta ecuación hay que tener en cuenta que lo que determina la forma de las funciones escalares, que generarán los vectores armónicos, es la geometría del problema. Es por esto que, debido a la forma esférica de las partículas que tratamos en este trabajo, la manera de proceder para la resolución de la ecuación (3.4) será usando coordenadas esféricas  $(\theta, \phi, r)$ . En dicho sistema, la forma resultante de la ecuación de onda escalar es

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0. \quad (3.5)$$

Esta ecuación diferencial parcial se puede resolver por el método de separación de variables, buscando soluciones particulares de la forma

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi).$$

Al sustituir la expresión en la ecuación (3.5), se obtendrá una ecuación para cada una de las tres variables consideradas

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0, \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[ n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0, \quad (3.7)$$

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R = 0, \quad (3.8)$$

donde  $m$  y  $n$  son las variables de separación determinadas por unas condiciones subsidiarias que  $\psi$  debe verificar. Por otro lado,  $\Phi$ ,  $\Theta$  y  $R$  es la notación usada para denotar a las soluciones de cada una de las ecuaciones (3.6)-(3.8).

Las soluciones en coordenadas esféricas polares para la función de onda escalar, serán unas expresiones que dependen de las funciones de Bessel, de primer o segundo orden, ya sea por medio de las funciones esféricas de Bessel:

$$j_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{n+1/2}(\rho) \quad (3.9)$$

$$y_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{n+1/2}(\rho) \quad (3.10)$$

o bien por medio de las funciones esféricas de Bessel de tercer orden, también conocidas como funciones de Hankel:

$$h_n^{(1)}(\rho) = j_n(\rho) + i y_n(\rho), \quad (3.11)$$

$$h_n^{(2)}(\rho) = j_n(\rho) - i y_n(\rho), \quad (3.12)$$

donde  $\rho = kr$  es una variable adimensional.

Finalmente, las soluciones a las ecuaciones (3.6)-(3.8) son:

$$\psi_{emn} = \cos(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr), \quad (3.13)$$

$$\psi_{omn} = \sin(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr), \quad (3.14)$$

donde  $m$  es un entero y  $P_n^m(\cos \theta)$  es la función de Legendre de primer orden de grado  $n$  y orden  $m$ , con  $n = m, m+1, \dots$ . Por su parte, las funciones  $z_n$  pueden ser cualquiera de las cuatro funciones esféricas de Bessel (3.9)-(3.12). Los subíndices  $o$  y  $e$  indican las soluciones pares (odd) que dependen de la función par coseno e impares (even) que dependen de la función impar seno.

A partir de (3.13) y (3.14) son generados los armónicos esféricos  $M_{emn}$ ,  $M_{omn}$ ,  $N_{emn}$  y  $N_{omn}$ , siendo el resultado de sustituir estas expresiones en (3.2) y (3.3). Estos armónicos son los modos electromagnéticos normales de una partícula esférica y se muestran en la Figura 3.1 en un diagrama presente en el trabajo original de Mie.

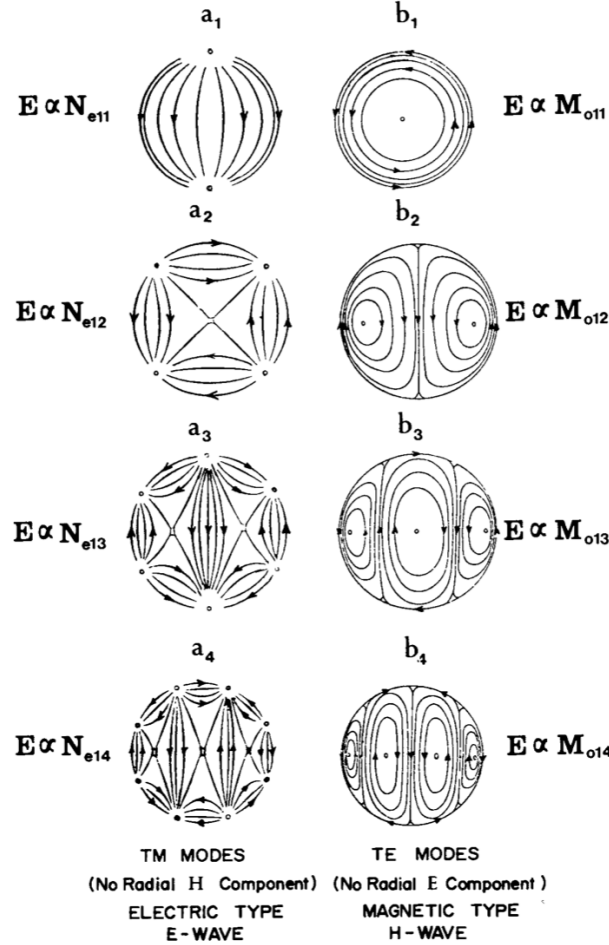


Figura 3.1: Modos normales del campo electromagnético [10].

Para cada  $n$  se aprecian dos tipos de modos distintos: el modo transversal magnético, para el cual no hay componente radial para el campo magnético, y un segundo conocido como modo transversal eléctrico, para el que no hay componente radial del campo eléctrico. Como se verá posteriormente,  $a_n$  y  $b_n$  están relacionados con la amplitud de las oscilaciones de los modos eléctricos y magnéticos de orden  $n$ , respectivamente.

En el caso de que el campo incidente sea una onda plana, como estamos suponiendo, este puede ser expresado como una expansión en vectores armónicos esféricos

$$\vec{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\vec{M}_{o1n}^{(1)} - i\vec{N}_{e1n}^{(1)}), \quad (3.15)$$

donde el superíndice (1) indica que la dependencia radial para la solución de los vectores armónicos esféricos viene especificada por la función de Bessel (3.9).

También es posible, al igual que para el campo incidente, expandir el campo eléctrico de scatte-

ring  $E_s$ . Para ello, se considera la condición de frontera entre la esfera y el medio que la rodea,

$$(\vec{E}_i + \vec{E}_s - \vec{E}_1) \times \hat{e}_x = 0. \quad (3.16)$$

denotando como  $\vec{E}_1$  el campo en el interior de la esfera y  $\hat{e}_r$  un vector unitario en la dirección  $r$ .

Con estas consideraciones, el campo eléctrico dispersado por la esfera,  $\vec{E}_s$ , viene dado por

$$\vec{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (i a_n \vec{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \vec{M}_{o1n}^{(3)}), \quad (3.17)$$

donde, en este caso, el superíndice (3) indica que la dependencia radial de la solución para los vectores armónicos esféricos viene determinada por la función de Hankel (3.11) y  $E_n = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)}$ .

Los coeficientes  $a_n$  y  $b_n$  que aparecen en las combinaciones lineales (3.15) y (3.17), se conocen como coeficientes de scattering de Mie e indican el peso de los modos normales eléctrico y magnético, o lo que es lo mismo, la amplitud de las oscilaciones eléctricas ( $a_n$ ) o magnéticas ( $b_n$ ). Estos coeficientes se obtienen partir de las condiciones de frontera (3.16):

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_1 j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'}, \quad (3.18)$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu j_n(x) [m x j_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]'} \quad (3.19)$$

donde  $x$  es el parámetro tamaño

$$x = \frac{2\pi N a}{\lambda},$$

y  $m$  es, ahora, el índice de refracción relativo

$$m = \frac{N_1}{N} = \sqrt{\frac{\epsilon_1}{\epsilon}},$$

denotando como  $a$  al radio de la partícula,  $\mu_1$  la permeabilidad magnética de la esfera y  $N$  y  $N_1$  como los índices de refracción del medio y de la partícula respectivamente.

Se puede observar que, en caso de que las permeabilidades del medio y de la esfera tomen el mismo valor, cuando  $m \rightarrow 0$  entonces  $a_n, b_n \rightarrow 0$ , lo que se explica porque desaparece la partícula y por tanto también el campo de scattering.

De la expresión (3.17) se deduce que cuando se incide sobre una partícula, generalmente, no se excita un único modo normal, sino que el campo de scattering es una superposición de modos normales, cada uno pesado por su correspondiente coeficiente ((3.18)-(3.19)).

Finalmente, cabe destacar que la teoría de Mie solo es aplicable en formas geométricas con simetría de revolución (esferas, esferoides,...), por lo que no se puede aplicar en todos los casos. Algunas de las situaciones en las que los resultados experimentales no coinciden con lo esperado son [11]:

- Cuando la geometría de la partícula no tiene simetría de revolución.
- El medio que rodea a la partícula es absorbente.
- Las partículas forman un agregado, de forma que están lo suficientemente próximas entre ellas para que el factor de acoplamiento electromagnético sea relevante. Este caso será tratado en la Sección 4.1.

### 3.1.2 Secciones eficaces

La sección eficaz de scattering se puede definir como la relación entre la energía de scattering radiada por la partícula,  $W_s$ , y la energía incidente,  $I_i$ . De manera análoga, se definen la secciones eficaces de absorción,  $C_{abs}$ , y extinción,  $C_{ext}$ ,

$$C_s = \frac{W_s}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2),$$

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)\text{Re}\{a_n + b_n\},$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_s$$

Los factores de eficiencia de absorción, scattering y extinción, se definen como el cociente de la sección eficaz y el área de la partícula ( $A = \pi a^2$ )

$$Q_s = \frac{C_s}{A}, \quad Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{A}, \quad Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{A}.$$

### 3.1.3 Intensidad dispersada

Ahora, analizaremos la intensidad dispersada por una partícula en campo lejano, es decir, cuando la distancia del origen al punto es mayor que la longitud de onda incidente ( $kr \gg 1$ ). Definamos en primer lugar las funciones dependientes del ángulo:

$$\pi_n = \frac{P_n^1}{\sin \theta}, \quad \tau_n = \frac{dP_n^1}{d\theta},$$

que además aparecen en el cálculo de los modos normales usados en las expresiones (3.15) y (3.17). Definamos también las amplitudes del campo dispersado:

$$S_1 = \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n),$$

$$S_2 = \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n - b_n \tau_n).$$

A partir de estas amplitudes de scattering es posible dar unas expresiones para las componentes polarizadas de la intensidad. Si la radiación incidente es paralela al plano de scattering:

$$i_{par} = |S_2|^2, \tag{3.20}$$

mientras que si la radiación es perpendicular a dicho plano:

$$i_{per} = |S_1|^2. \tag{3.21}$$

En caso de encontrarnos trabajando con partículas suficientemente pequeñas respecto de la longitud de onda incidente, la intensidad dispersada, si la luz incidente no está polarizada, viene dada por

$$I_s = \frac{8\pi^4 N a^6}{\lambda^4 r^2} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right| (1 + \cos^2(\theta)) I_i.$$

Si se considerasen las componentes paralela (3.20) y perpendicular (3.21) al plano de scattering las expresiones asociadas a estas componentes se pueden expresar como

$$i_{par} = \frac{9|a_1|^2}{4k^2r^2} \cos^2 \theta, \quad (3.22)$$

$$i_{per} = \frac{9|a_1|^2}{4k^2r^2}, \quad (3.23)$$

considerando solo las contribuciones dipolares eléctricas. La intensidad para luz natural, no polarizada, es  $i_{tot} = \frac{1}{2}(i_{par} + i_{per})$ . Por lo tanto, en la distribución angular de la luz dispersada influye decisivamente la polarización de la luz incidente.

En la Figura 3.2 se representa en coordenadas polares la intensidad dispersada para cada uno de los tres supuestos: luz incidente sin polarizar, polarizada en el plano paralelo al plano de scattering y polarizada en el plano perpendicular. Se han considerado únicamente los efectos dipolares eléctricos ((3.22)-(3.23)) para una partícula de Oro de radio  $a = 20nm$ , incidiendo con una radiación de longitud de onda de 550 nm.

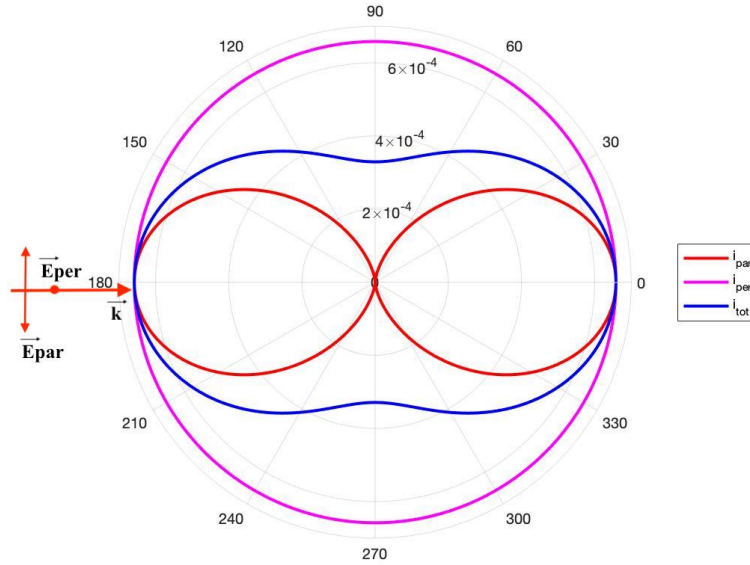


Figura 3.2: Patrón de intensidad dispersada en coordenadas polares en los casos en que: la onda no está polarizada ( $i_{tot}$ ), el campo eléctrico es paralelo al plano de scattering ( $i_{par}$ ) y perpendicular a dicho plano ( $i_{per}$ )

Se puede apreciar que al iluminar una partícula pequeña con radiación linealmente polarizada paralela al plano de scattering, se obtiene un patrón de intensidad simétrico, presentando dos lóbulos, de forma que el dipolo, situado en el origen, no radiará en la dirección de la polarización. De esta forma, si realizamos una medida del campo a  $90^\circ$  o a  $270^\circ$  el valor será nulo. Por el contrario, para una polarización perpendicular se obtiene que el dipolo radia igual en todas las direcciones.

Sin embargo, a medida que aumenta el tamaño de la partícula, hay que tener en cuenta efectos producidos de orden mayor al dipolar y el patrón empieza a modificarse. En la Figura 3.3, se muestra el patrón de intensidad para una partícula de Oro de radio 180 nm



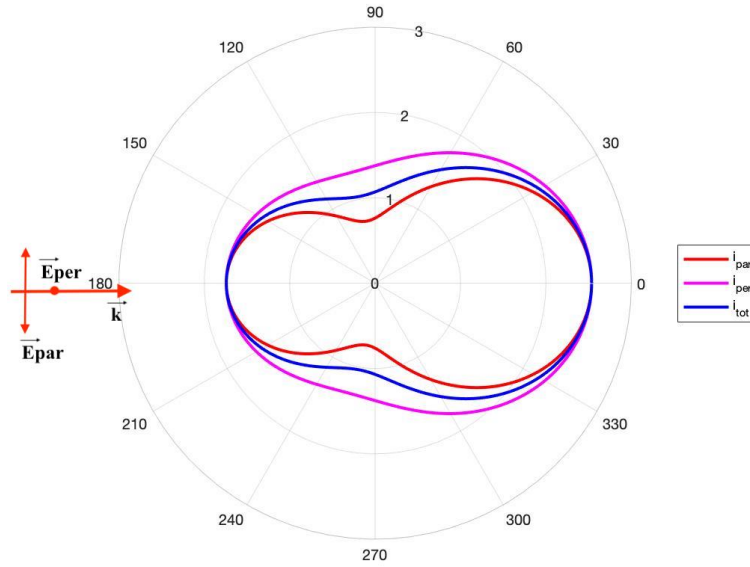


Figura 3.3: Patrón de intensidad dispersada en coordenadas polares en los casos en que: la onda no está polarizada ( $i_{tot}$ ), el campo eléctrico es paralelo al plano de scattering ( $i_{par}$ ) y perpendicular a dicho plano ( $i_{per}$ )

En esta figura, también se aprecia un mayor scattering en la dirección hacia delante debido a que los términos de orden superior al dipolar cobran mas importancia y refuerzan el scattering en esta dirección.

## 3.2 Aproximación electrostática

Cuando el tamaño de la partícula es mucho menor que la longitud de onda incidente, esto es  $\lambda \gg a$ , el campo eléctrico en el interior de la nanopartícula se puede considerar como uniforme. Entonces, la teoría de Mie puede aproximarse teniendo solo en cuenta las contribuciones dipolares eléctricas del coeficiente  $a_1$ , resultando válida la aproximación electrostática para estudiar el campo generado por estas nanopartículas.

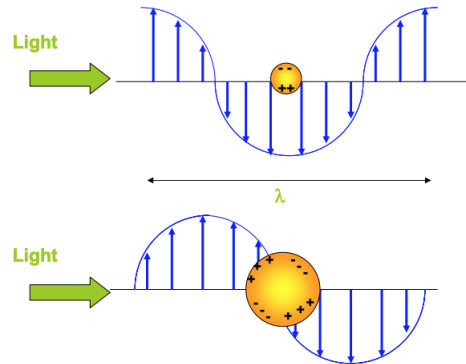


Figura 3.4: Campo eléctrico y distribución de carga en la superficie de la nanopartícula para los casos en que la partícula es mucho mas pequeña que la longitud de onda (**arriba**) y cuando su tamaño es comparable a la longitud de onda (**abajo**) [12].

En esta aproximación se considera que los átomos se comportan como dipolos, por lo que comprender el concepto de un dipolo y su comportamiento en presencia de un campo electromagnético es fundamental.

Un dipolo eléctrico es un sistema compuesto por dos cargas puntuales de signos opuestos pero igual magnitud,  $+q$  y  $-q$ , las cuales se encuentran separadas por una cierta distancia. El momento dipolar depende del valor de las cargas y la distancia entre ellas

$$\vec{p} = q\vec{d},$$

siendo  $\vec{d}$  el vector que une ambas cargas. En caso de que este vector  $\vec{d}$  tienda a  $\vec{0}$ , entonces se tiene lo que se denomina como dipolo ideal, lo que es relevante ya que una esfera en un campo electrostático puede ser tratada como un dipolo ideal.

Cuando se introduce una partícula esférica en un campo eléctrico uniforme y estático, en caso de que las permitividades del medio y de la partícula difieran, entonces aparecerán unas cargas sobre la esfera, distorsionando este campo uniforme que existía previamente [10].

Si la partícula es iluminada con una onda electromagnética, el campo eléctrico deja de ser uniforme y pasa a ser oscilante. Se produce una redistribución en las cargas que induce un momento dipolar, también conocido como polarización:

$$\vec{p} = \epsilon_0 \epsilon_m \alpha \vec{E}_0, \quad (3.24)$$

donde  $\epsilon_0$  y  $\epsilon_m$  son la permitividad eléctrica del vacío y la permitividad relativa al medio que rodea a la partícula, respectivamente. Además, se puede apreciar que  $\vec{p}$  es proporcional a la amplitud del campo incidente,  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$ , con el que se ilumina a la partícula. Por su parte, el factor  $\alpha$  se denomina polarizabilidad y se puede aproximar por la siguiente expresión, conocida como la relación de Clausius-Mossotti,

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m}, \quad (3.25)$$

donde  $a$  es el radio de la partícula y  $\epsilon_p$  es la permitividad eléctrica de la partícula.

La polarizabilidad determina la cantidad de luz absorbida y dispersada por una partícula, así como el grado de realzamiento que sufre el campo incidente en las inmediaciones de la partícula [13].

### 3.2.1 Modelo de Drude-Lorentz

Para entender las resonancias plasmónicas y el comportamiento de ciertas propiedades en función de la frecuencia de la onda electromagnética incidente, vamos a recurrir al modelo de Drude-Lorentz. Este modelo es el resultado de tener en cuenta en el modelo de Lorentz, para el cual los electrones están ligados al núcleo, las consideraciones del modelo de Drude, para el que las interacciones entre los átomos y las ondas electromagnéticas vienen determinadas principalmente por el movimiento de electrones libre. De esta forma, podremos relacionar propiedades microscópicas como la polarizabilidad con propiedades macroscópicas como la permitividad eléctrica.

Inicialmente, vamos a considerar únicamente electrones ligados al núcleo. Cuando iluminamos con un campo externo la partícula, los electrones de conducción se desplazan como respuesta a este campo, y se crea una red de cargas positivas a un lado de la partícula y una red de cargas negativas al otro, produciendo una polarización

$$\vec{p} = (\epsilon - \epsilon_0) \vec{E} = \epsilon_0 \chi_E \vec{E}, \quad (3.26)$$

donde  $\chi_e$  es la susceptibilidad eléctrica que se relaciona con la permitividad mediante  $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_e)$ .

Este desplazamiento provoca la aparición de una fuerza recuperadora característica de un oscilador, proporcional a dicho desplazamiento, de forma que si  $x$  es la dirección del campo externo

$$F = -kx, \quad (3.27)$$

siendo la frecuencia natural  $\omega_0 = \sqrt{k/m_e}$ ,  $k$  la constante de recuperación y  $m_e$  la masa del electrón.

Al incidir con un campo electromagnético se produce la oscilación del dipolo, y el dipolo oscilante está radiando y, por tanto, perdiendo energía, lo que implica que hay que añadir un término disipativo en (3.27).

Además, existe un término debido a la fuerza local que se atribuye a la variación del campo externo. Teniendo en cuenta todo esto, a partir de la 2ª ley de Newton obtenemos:

$$m_e \frac{\partial^2 x(t)}{\partial t^2} = -kx - \gamma m_e \frac{\partial x(t)}{\partial t} + q_e E_0 e^{i\omega t}. \quad (3.28)$$

La solución de la ecuación diferencial (3.28) es

$$x(t) = \frac{q_e}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} E(t),$$

donde  $\gamma$  es la constante de amortiguamiento asociada al término disipativo y  $q_e$  la carga del electrón.

Así, el momento dipolar viene dado por

$$p(t) = q_e x(t) N = \frac{q_e^2 N}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} E(t), \quad (3.29)$$

siendo  $N$  la densidad de electrones por unidad de volumen.

A partir de (3.26) y (3.29) podemos determinar una expresión para la permitividad relativa del medio,  $\epsilon_m = \epsilon/\epsilon_0$ , que relaciona propiedades macroscópicas y microscópicas,

$$\epsilon_m = 1 + \frac{q_e^2 N}{m_e \epsilon_0 (\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (3.30)$$

En caso de encontrarnos en un medio con varios osciladores, habría que extender (3.30) mediante un sumatorio, ya que cada dipolo presenta diferentes frecuencias resonantes:

$$\epsilon_m(\omega) = 1 + \frac{q_e^2 N}{m_e \epsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{(\omega_0^2)_j - \omega^2 + i\gamma_j \omega} E(t), \quad (3.31)$$

donde  $f_i$  es un coeficiente que pesa la contribución de cada término.

Como este trabajo está centrado en partículas metálicas, ahora incorporando el punto de vista de Drude, podemos diferenciar tanto electrones ligados como electrones libres. Para estos últimos  $\omega_0 = 0$ , ya que no están ligados al núcleo, y de esta forma aparece un término extra en (3.31) asociado a los electrones libres

$$\epsilon_m(\omega) = 1 + \omega_p^2 \left( \frac{1}{-\omega^2 + i\gamma_e \omega} + \sum_j \frac{f_j}{(\omega_0^2)_j - \omega^2 + i\gamma_j \omega} \right) E(t) \quad (3.32)$$

donde  $\gamma_e$  la constante de amortiguamiento para los electrones libres y  $\omega_p = \sqrt{\frac{q_e^2 N}{m_e \epsilon_0}}$  se denomina frecuencia de plasma y es la frecuencia a la que estas oscilaciones presentan resonancia. Para medios

no magnéticos, se puede relacionar el índice de refracción con la permitividad relativa por medio de  $n = \sqrt{\epsilon_m}$ .

Por tanto, la constante dieléctrica se puede separar en la contribución de los electrones libres y la de los electrones ligados:

$$\epsilon_m = \epsilon_{free} + \epsilon_{bound},$$

y como estamos trabajando con metales, nos centramos ahora en los electrones libres, cuya contribución a la constante dieléctrica,  $\epsilon_{free}$ , viene dada por el modelo de Drude [14]

$$\epsilon_{free} = 1 + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\gamma_e\omega}, \quad (3.33)$$

donde la constante de amortiguamiento  $\gamma_e$  está compuesta por las contribuciones del bulk y de la superficie:

$$\gamma_e = \gamma_{bulk} + \frac{v_f}{L_{eff}}$$

siendo  $v_f$  la velocidad de Fermi y  $L_{eff}$  la longitud media efectiva de dispersión.

Analizando el valor de la constante  $\gamma_e$ , se puede apreciar como para ciertos materiales, cuando se trabaje con frecuencias altas, será lo suficientemente pequeña como para ser despreciable. Este es el caso del Oro, para el que  $\gamma = 0.07088$  eV, mientras que para otros materiales, la constante puede ser varios órdenes de magnitud mayor, y por lo tanto, habrá que tener en cuenta su contribución. Este es el caso del otro material analizado en este trabajo, el Galio, para el que  $\gamma = 1.54$  eV [14].

Para un amplio rango de frecuencias las propiedades ópticas de los metales pueden explicarse a través de un modelo de plasma, donde un gas de electrones libres se mueve en contra de un fondo fijo de iones positivos. La función dieléctrica del gas de electrones libres viene dada por (3.33), y esta expresión se puede separar en su parte real e imaginaria,  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  [1]:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_e^2} + i \left( \frac{-\omega_p^2\gamma_e}{\omega(\omega^2 + \gamma_e^2)} \right).$$

Con estas consideraciones, vamos a analizar la expresión (3.33), en función de  $\omega$ :

- Cuando la frecuencia de la onda incidente está lejos de las resonancias, la contribución de los electrones libres será de gran importancia.
- Cuando  $\omega \gg \gamma_e$ , entonces:

$$n^2(\omega) = 1 - \left( \frac{\omega_p}{\omega} \right)^2, \quad (3.34)$$

y distinguimos dos casos dependiendo del valor de  $\omega$  en función de  $\omega_p$

- $\omega < \omega_p$ , entonces el índice de refracción  $n(\omega)$  es un número imaginario puro y la radiación será mayoritariamente absorbida por las partículas.
- $\omega > \omega_p$ , y en este caso  $n(\omega) < 1$  y es un número real, produciéndose ahora la propagación de la radiación con apenas absorción por parte de las partículas.

Centrémonos ahora en la resonancia plasmónica para el caso de un dipolo eléctrico que estamos tratando en el contexto de aproximación electrostática.

Observando las expresiones (3.24) y (3.25), se puede apreciar como a medida que  $\epsilon_p + 2\epsilon_m \rightarrow 0$ , es decir,  $\epsilon_p$  tiende a  $-2\epsilon_m$ , aumenta la polarizabilidad y con ello la polarización. La frecuencia con la cual debemos incidir para obtener la mayor resonancia posible puede obtenerse a partir de (3.34)

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_0} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{\epsilon_0\omega_p^2}{\epsilon_0 - \epsilon_m}}. \quad (3.35)$$

Sustituyendo ahora en (3.35)  $\epsilon$  por  $2\epsilon_0$ , se obtiene que la frecuencia de la onda incidente para obtener la máxima amplitud de la resonancia posible:

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}.$$

### 3.2.2 Campos $\vec{E}$ y $\vec{H}$ generados por un dipolo eléctrico aislado

Los campos eléctrico y magnético creados por un dipolo eléctrico aislado vienen dados por las siguientes expresiones [15]:

$$\vec{E}_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_m\epsilon_0} \frac{e^{ikr}}{r} \left[ \vec{p} \left( k^2 - \frac{1}{r^2} + \frac{ik}{r} \right) + \vec{n} \cdot (\vec{n} \cdot \vec{p}) \left( -k^2 + \frac{3}{r^2} - \frac{3ik}{r} \right) \right] \quad (3.36)$$

$$\vec{H}_p = \frac{1}{4\pi\sqrt{\epsilon_m\epsilon_0\mu_0\mu_m}} \frac{e^{ikr}}{r} \left[ (\vec{n} \times \vec{p}) \left( k^2 + \frac{ik}{r} \right) \right] \quad (3.37)$$

donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética en el vacío, mientras que  $\epsilon_m$  y  $\mu_m$  son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética relativas al medio que rodea al dipolo.

Estas ecuaciones nos permiten calcular ambos campos en cualquier punto del espacio separado del dipolo a una distancia  $r$ . La dirección de propagación relativa al dipolo es  $\vec{n}$  y el momento dipolar se denota por  $\vec{p}$ .

Existen dos casos particulares en los que podemos simplificar las expresiones de los campos: campo cercano o "Near Field" y campo lejano o "Far Field".

- **Campo cercano:** Nos encontramos en esta aproximación cuando se pretende calcular el campo en las proximidades del dipolo,  $kr \ll 1$ . En esta situación los términos mas relevantes de la expresión son aquellos proporcionales a  $1/r^3$ . Teniendo esto en cuenta, obtenemos la siguiente expresión para los campos eléctrico y magnético

$$\vec{E}_p^{nf} \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_m\epsilon_0 r^3} [3\vec{n} \cdot (\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}] \quad (3.38)$$

$$\vec{H}_p^{nf} \approx \frac{ik}{4\pi r^2 \sqrt{\epsilon_m\epsilon_0\mu_0\mu_m}} (\vec{n} \times \vec{p}) \quad (3.39)$$

- **Campo lejano:** En este caso estamos suficientemente alejados de la partícula,  $kr \gg 1$ , y solo serán relevantes los términos que contengan el factor  $1/r$ :

$$\vec{E}_p^{ff} \approx \frac{k^2}{4\pi\epsilon_m\epsilon_0} \frac{e^{ikr}}{r} [\vec{p} - \vec{n} \cdot (\vec{n} \cdot \vec{p})] \quad (3.40)$$

$$\vec{H}_p^{ff} \approx k^2 \frac{e^{ikr}}{4\pi r \sqrt{\epsilon_m\epsilon_0\mu_0\mu_m}} (\vec{n} \times \vec{p}) \quad (3.41)$$

Un detalle a tener en cuenta es que la aproximación dada por (3.25) no siempre informa de las resonancias. Esto se debe a que la relación de Clausius-Mossoti presenta limitaciones en materiales absorbentes, en los que la parte imaginaria de la constante dieléctrica es alta. Al representar la intensidad en función de la longitud de onda ( $I_s/\lambda$ ) para campo lejano, tenemos

$$I_s \propto |E_s|^2 \propto |\vec{p}|^2 \propto \left| \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (3.42)$$

donde  $\epsilon_1 \in \mathbb{C}$ . Sin embargo, en campo lejano se tiene una contribución exclusivamente de la parte real,

$$C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re}\{\vec{X} \cdot \vec{e}_i\}$$

siendo  $\vec{X} = \vec{E}(-ikr)e^{-ikr}$  y  $\vec{e}_i$  un vector en la dirección de la polarización incidente. En la Figura 3.5 mostramos como varía para el Oro y para el Galio la dependencia del factor al que es proporcional la intensidad, (3.42), en función de la longitud de onda tomando partículas con un radio de 50nm.

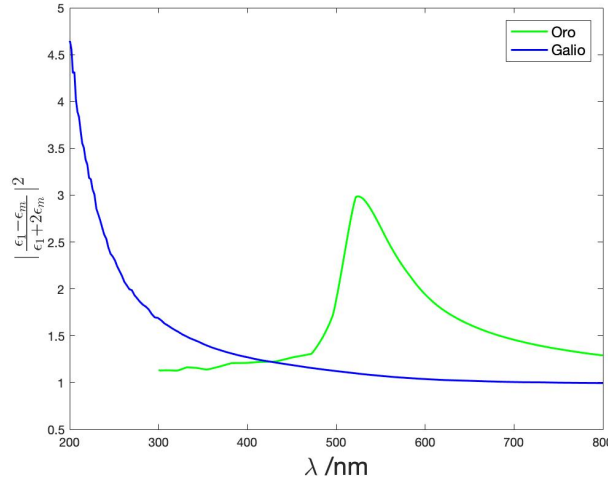


Figura 3.5: Variación del factor  $\left| \frac{\epsilon_1 - \epsilon_m}{\epsilon_1 + 2\epsilon_m} \right|^2$  en función de la longitud de onda  $\lambda$  para el Oro y para el Galio.

Podemos apreciar como para el Oro aparece una resonancia en torno a 540 nm y, sin embargo, para Galio obtenemos una asíntota en 200 nm, en vez de una resonancia en torno a 370 como cabría esperar para una partícula de este tamaño. Si ahora nos fijamos en las propiedades ópticas del Oro y del Galio, Figura 3.7 y Figura 3.6, observamos que la parte imaginaria de la permitividad para el Oro tiene valores mucho menores en torno a la longitud de onda a la que se produce la resonancia que el Galio, presentando valores una magnitud mayor. Los valores de las permitividades del oro usados han sido obtenidos de [16].

Por tanto, para materiales absorbentes, es decir, aquellos materiales cuya parte imaginaria de la permitividad sea elevada, la contribución de la parte imaginaria en la Ec.(3.42) va a impedir que aparezca una resonancia plasmónica. Esto explica que aparezca la resonancia en el caso del Oro y no para el Galio. Por lo que se pone de manifiesto las limitaciones de este modelo para materiales fuertemente absorbentes.

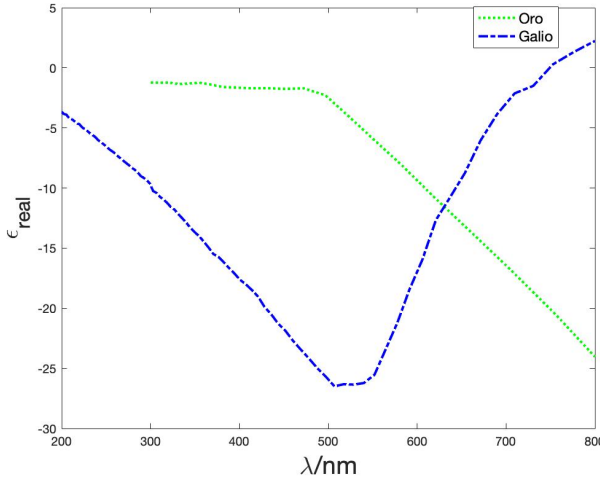


Figura 3.6: Parte real de la permitividad del Oro y el Galio frente a la longitud de onda  $\lambda$  en nm.

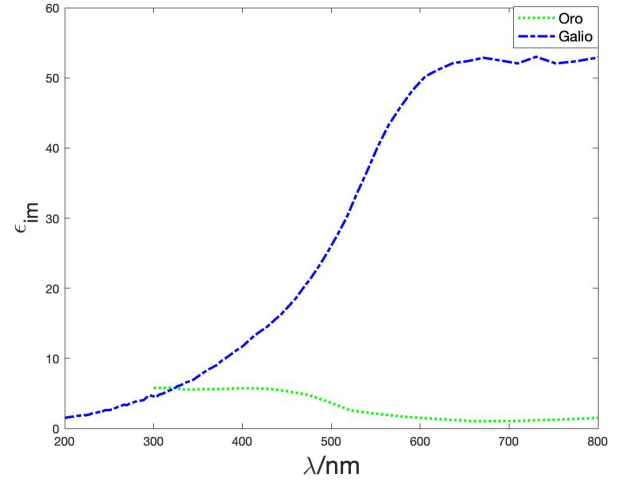


Figura 3.7: Parte imaginaria de la permitividad del Oro y el Galio frente a la longitud de onda  $\lambda$  en nm.

En la práctica computacional, la expresión que se va a usar para la polarizabilidad será la que viene dada por la siguiente expresión

$$\alpha = 6\pi i a_1 / k^3,$$

que involucra el coeficiente de Mie  $a_1$ , de forma que obtengamos las resonancias para ambos materiales.

### 3.3 Resultados

En esta sección vamos a presentar algunos de los resultados obtenidos para partículas aisladas, con el fin de comprender bien el comportamiento electromagnético de dichas partículas previo paso al estudio de los dímeros.

En la Sección 3.3.1 vamos a estudiar el caso de una partícula metálica de Oro iluminada por un campo electromagnético, mientras que en la Sección 3.3.2 haremos lo propio para el Galio. Para ambas partículas, se analizan los resultados con la teoría de Mie, estudiando tanto los coeficientes de scattering como las eficiencias. Además, en relación a la aproximación electrostática, es presentada la norma del campo eléctrico en un mapa de color viendo las aproximaciones de campo cercano y campo lejano y su contribución sobre el total. De esta forma, se podrá apreciar el realzamiento del campo en las inmediaciones de la partícula. Por último, se ve como se comportan espectralmente las resonancias plasmónicas, estudiando las posiciones de los máximos y la anchura a media altura (FWHM) y como varían en campo cercano respecto a campo lejano para diferentes tamaños de partículas, teniendo en cuenta únicamente las contribuciones dipolares. También es analizada la sensibilidad de las resonancias al variar el índice de refracción del medio.

Nos fijamos especialmente en el rango 300-800 nm, que es el mas común en aplicaciones de plasmónica en el ultravioleta cercano, visible e infrarrojo cercano.

En ambas secciones, se utiliza la misma geometría: una partícula aislada ubicada en el origen y un haz propagándose sobre el eje y con el campo eléctrico polarizado sobre el eje x, siendo el plano x-z el plano de scattering. Salvo en ciertas gráficas en las que el radio de la partícula varía según lo indicado, se va a usar un radio  $a = 50\text{nm}$ .

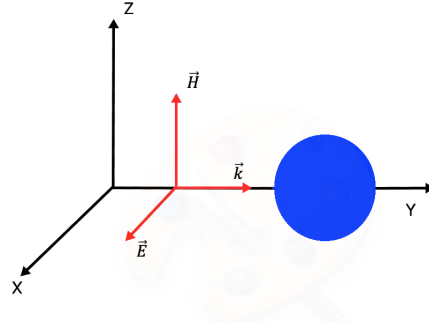
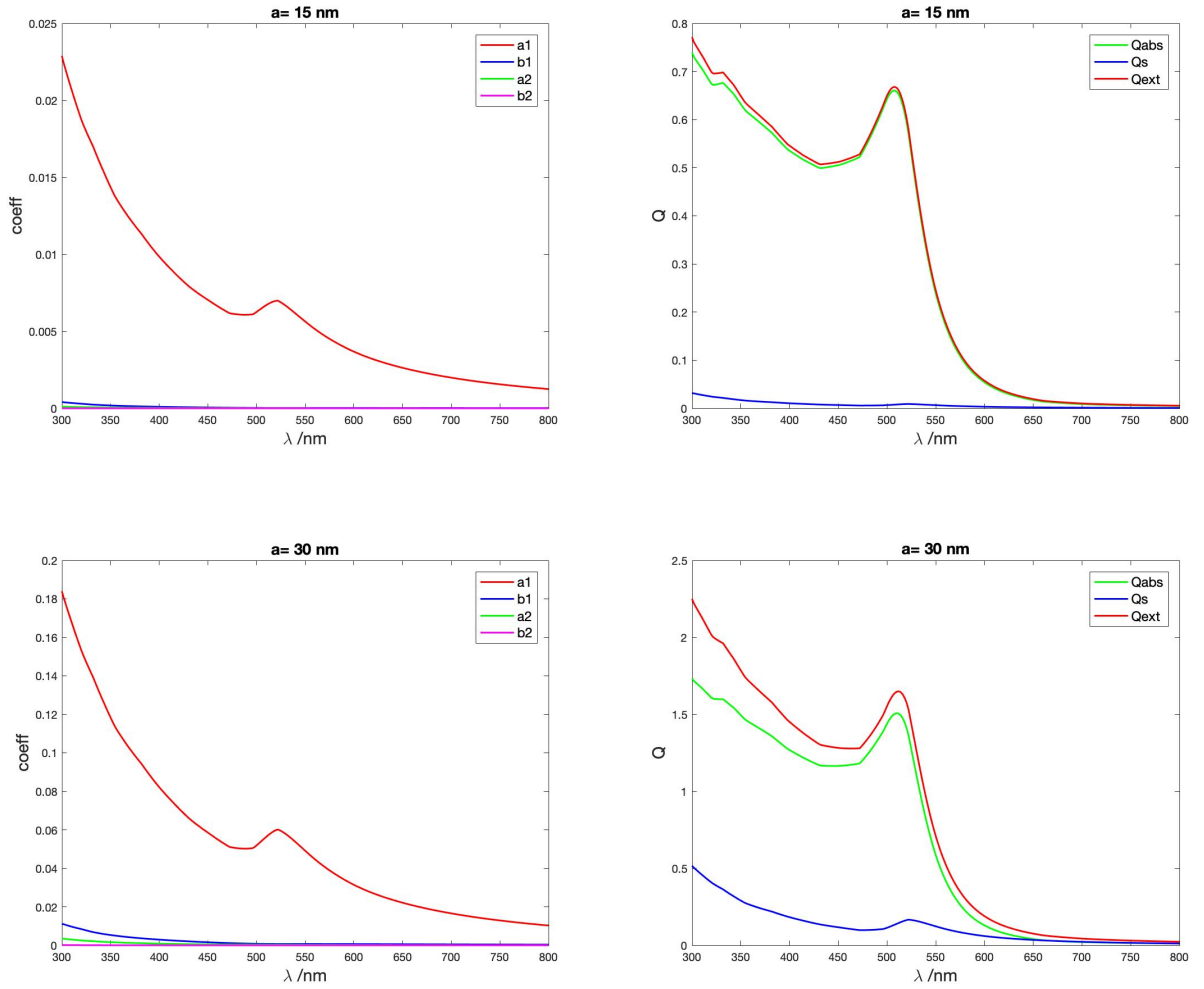


Figura 3.8: Esquema de la geometría usada para las partículas aisladas.

### 3.3.1 Partícula aislada de Au

Se analizan los coeficientes de scattering y las eficiencias resultantes de la teoría de Mie para cuatro valores de radio distintos para la partícula aislada de Oro:  $a=15\text{nm}$ ,  $a=30\text{nm}$ ,  $a=60\text{nm}$  y  $a=100\text{nm}$ . Los resultados obtenidos mediante el programa de MATLAB elaborado para este propósito, se muestran en la Figura 3.9, donde aparecen los coeficientes  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  y  $b_2$  en la columna de la izquierda y las eficiencias de absorción, scattering y extinción en la columna de la derecha.





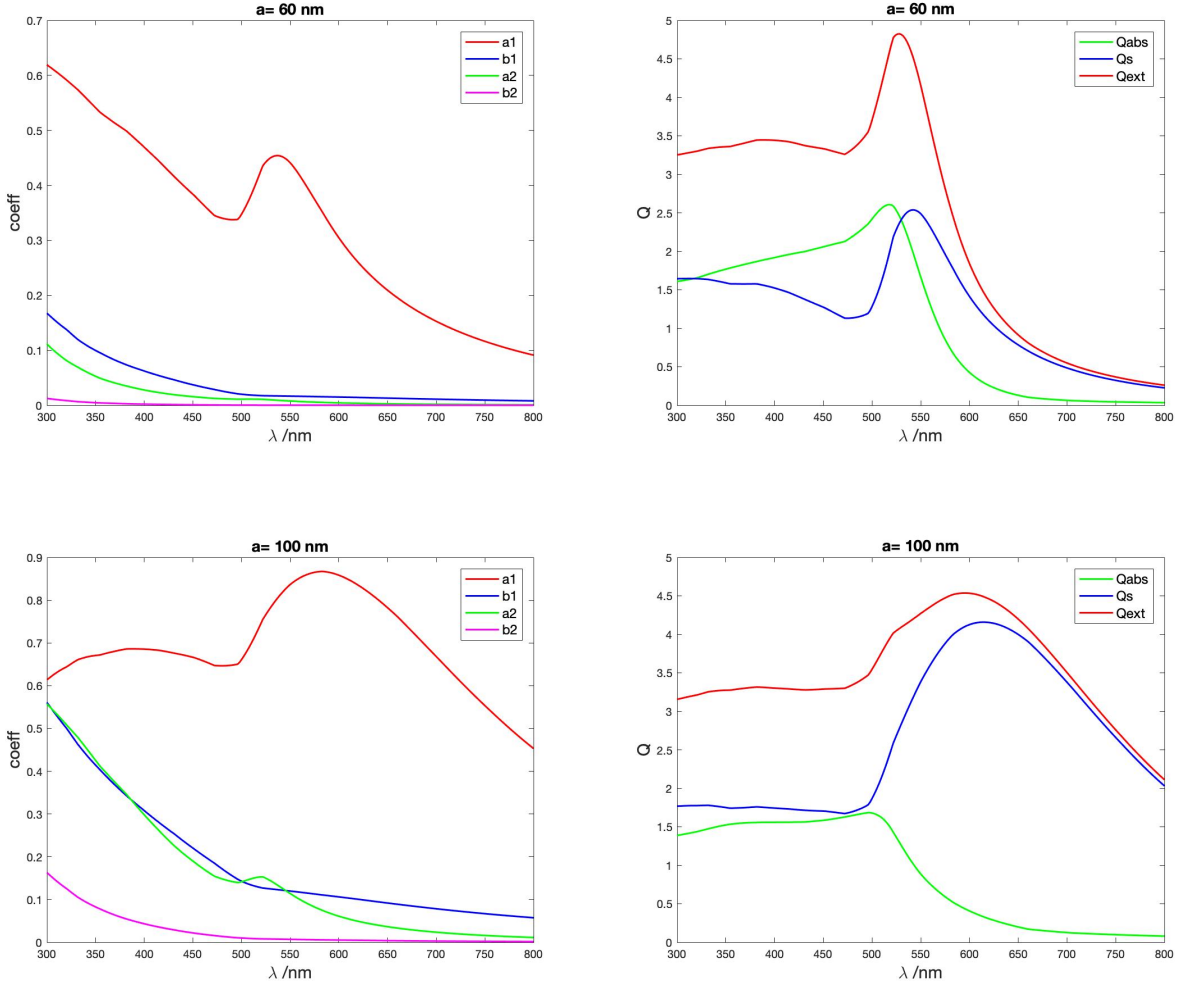


Figura 3.9: Valores de los coeficientes de scattering de Mie  $a_1, a_2, b_1$  y  $b_2$  (**Columna izquierda**), valores de las eficiencias de absorción, scattering y extinción (**Columna derecha**). Cada una de las gráficas se ha representado para los cuatro tamaños de partícula indicados.

En cuanto a las eficiencias, se puede observar como para tamaños pequeños de las partículas la eficiencia de extinción se produce casi en su totalidad debido a la absorción. A medida que aumenta el tamaño, la eficiencia de scattering se va haciendo cada vez más importante. Para un radio de  $60\text{nm}$  el scattering es predominante para longitudes de onda superiores a  $550\text{nm}$ , y para  $a = 100\text{nm}$  es la predominante en todo el rango espectral estudiado ( $300 - 800\text{nm}$ ).

En cuanto a los coeficientes de Mie, el más relevante es el relacionado con el modo dipolar eléctrico,  $a_1$ . Para radios mayores como es el caso de  $a = 100\text{nm}$  las contribuciones de  $a_2$  y  $b_1$  comienzan a ser importantes especialmente en longitudes de onda bajas. Esto indica que la aproximación dipolar proporciona un resultado preciso siempre que el tamaño de la partícula no sea excesivamente grande, idealmente menor o igual que  $60\text{nm}$ , tamaño para el que las contribuciones dipolares magnéticas y cuadrupolares eléctricas comienzan a cobrar relevancia.

Finalmente, se aprecia un corrimiento hacia el rojo de las posiciones de las resonancias plasmónicas, unido a un mayor ensanchamiento producido al aumentar el tamaño de la partícula. Aunque este fenómeno se muestra con mayor detalle posteriormente.

En la Figura 3.10 se muestra el módulo del campo eléctrico,  $|\vec{E}|$ , calculado mediante la aproximación dipolar para régimen de campo cercano, (3.38). En la Figura 3.11 se representa el mismo

módulo pero en régimen de campo lejano, (3.40). En ambos casos se está iluminando la partícula de radio 50nm con una onda plana linealmente polarizada con el campo eléctrico paralelo al eje x y longitud de onda de 550nm.

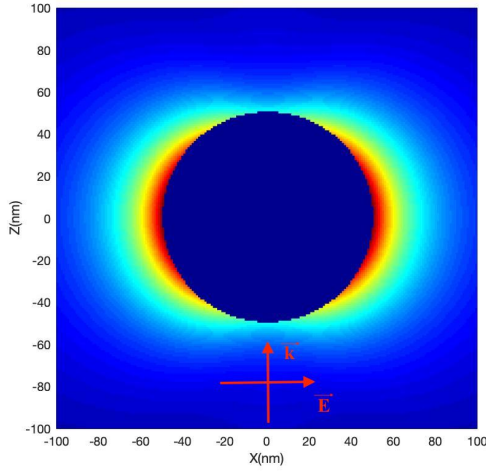


Figura 3.10: Módulo del campo eléctrico calculado mediante aproximación dipolar para campo cercano.

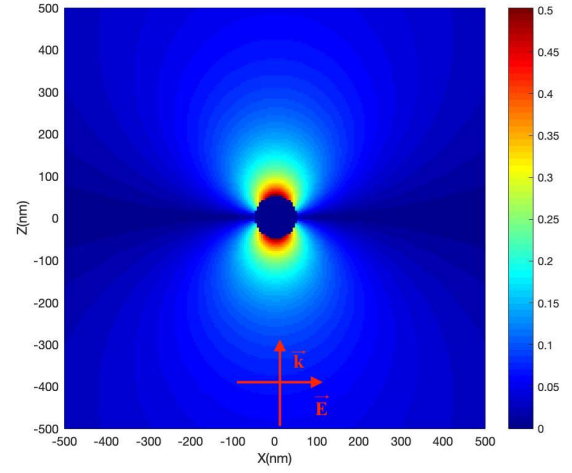


Figura 3.11: Módulo del campo eléctrico calculado mediante aproximación dipolar para campo lejano.

Representando ahora el módulo del campo eléctrico total, (3.36), teniendo en cuenta todos los términos se obtienen los resultados que se muestran en la Figura 3.12 y Figura 3.13

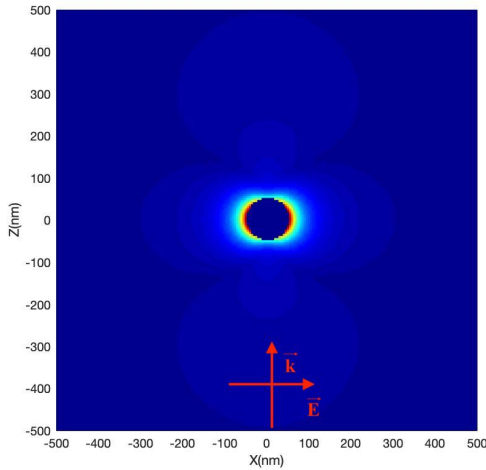


Figura 3.12: Módulo del campo eléctrico dispersado total calculado mediante aproximación dipolar.

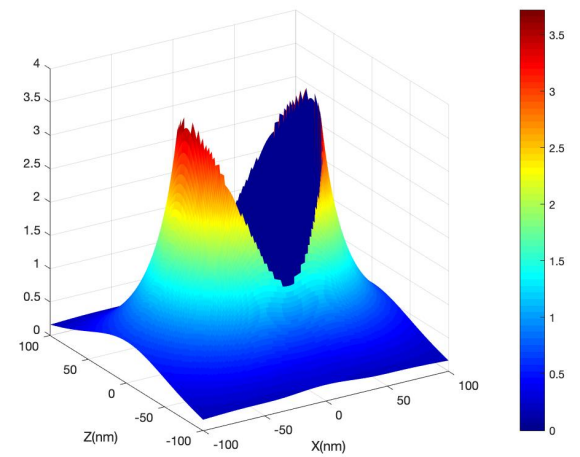


Figura 3.13: Módulo del campo eléctrico dispersado total calculado mediante aproximación dipolar centrado en las proximidades de la partícula.

Se puede apreciar como en las proximidades de la partícula se produce un realzamiento del campo o "hot spots", que se sitúan claramente sobre el eje x, en las posiciones  $(a,0,0)$  y  $(-a,0,0)$ . Estos "hot spots" están relacionados con la polarización de la onda incidente, como ya hemos comentado anteriormente.

Pasamos ahora a centrarnos en el análisis de la intensidad normalizada frente a la longitud de onda. Estas intensidades se calculan en dos puntos: uno de campo cercano, que es uno de los puntos donde surge el "hot spot",  $\vec{r}=(a,0,0)$ , y otro en campo lejano a una distancia varias veces mayor que  $a$  sobre el eje  $z$ .

La Figura 3.14 muestra la intensidad normalizada calculada en el punto de campo cercano para diferentes valores del radio:  $a=15\text{nm}$ ,  $a=30\text{nm}$ ,  $a=60\text{nm}$ ,  $a=80\text{nm}$  y  $a=100\text{nm}$ , con el objetivo de apreciar como se comportan las resonancias plasmónicas en campo cercano en función del tamaño de la partícula.

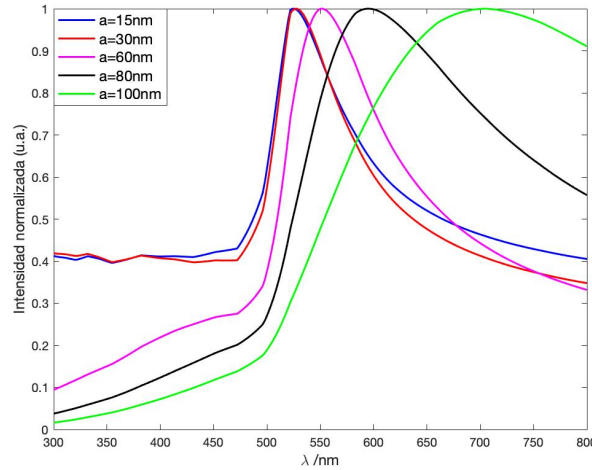


Figura 3.14: Intensidad normalizada en función de la longitud de onda, para los distintos valores del radio de la nanopartícula indicados. La polarización de la onda incidente es paralela al eje  $x$ .

Se puede apreciar que a medida que aumenta el tamaño de la partícula se produce un "red-shift" o corrimiento hacia el rojo, según el cual el pico de la resonancia plasmónica se desplaza hacia longitudes de onda mayores. Además, también se aprecia un ensanchamiento del pico a medida que aumenta el radio.

Por otro lado, en la Figura 3.15 y Figura 3.16, se muestran para valores de  $a=15\text{nm}$  y  $a=60\text{nm}$ , respectivamente, la intensidad normalizada para un punto de campo cercano y un punto de campo lejano (situado sobre el eje  $x$  a una distancia del origen de cinco veces el valor del radio). De esta forma, podemos estudiar el diferente comportamiento para situaciones de campo cercano y de campo lejano.

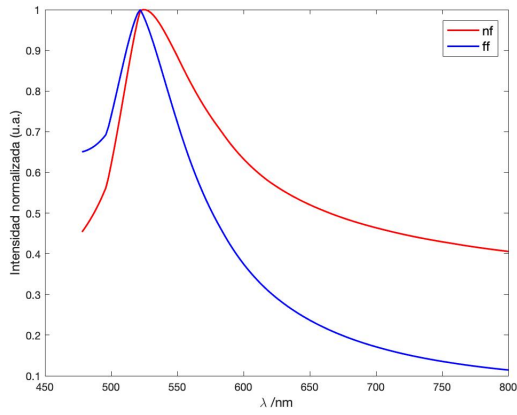


Figura 3.15: Intensidad normalizada en función de la longitud de onda para  $a=15\text{nm}$  en aproximación de campo cercano y lejano.

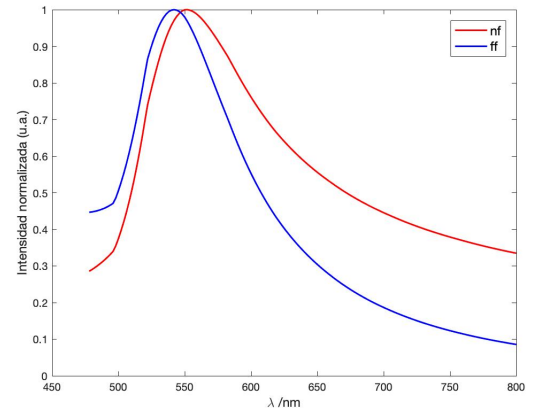


Figura 3.16: Intensidad normalizada frente a la longitud de onda para  $a=60\text{nm}$  en aproximación de campo cercano y lejano.

Comparando los casos de campo cercano y campo lejano, se puede apreciar como para campo cercano la resonancia plasmónica se produce en longitudes de onda mayores que en campo lejano y estas resonancias presentan mayor anchura. Además, comparando ambas gráficas, se concluye que este desplazamiento y ensanchamiento es más pronunciado a medida que aumenta el radio de la partícula. Si bien es cierto que, en el caso del Oro que es un material que presenta poca absorción de la radiación en el rango espectral estudiado, estos fenómenos no son tan pronunciados como para otros materiales, sin embargo, se pueden apreciar claramente.

Para analizar como evoluciona exactamente el desplazamiento de la resonancia plasmónica, en la Figura 3.17 se representa la posición del máximo de la resonancia en función del radio para valores que van desde  $a=10\text{nm}$  hasta  $a=100\text{nm}$ . En la Figura 3.18 se representa el valor de la anchura a media altura (FWHM) en función del radio para valores entre  $a=5\text{nm}$  y  $a=70\text{nm}$ , ya que a partir de  $80\text{nm}$  no toda la resonancia se encuentra en el espectro estudiado.

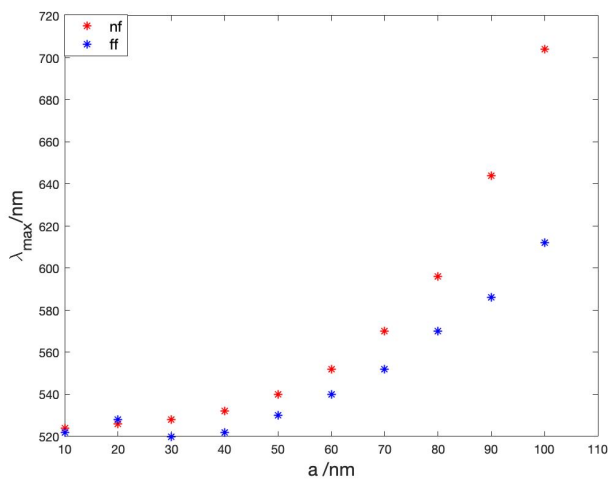


Figura 3.17: Posición espectral del pico de la resonancia plasmónica en función del radio de la partícula.

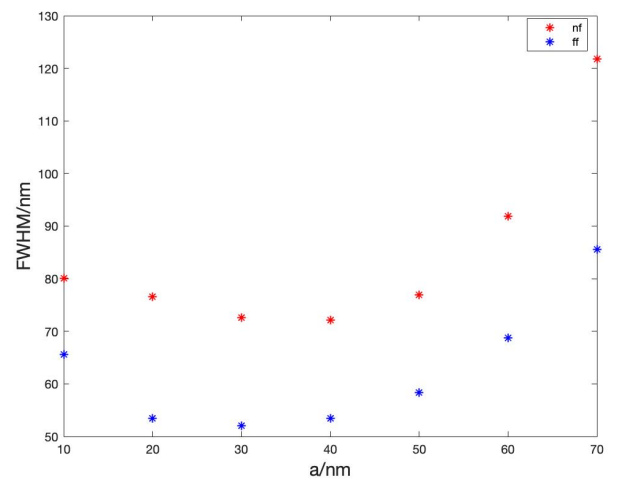


Figura 3.18: Anchura a media altura de la resonancia plasmónica en función del radio de la partícula.

Para una partícula aislada, por tanto, se produce un corrimiento hacia longitudes de onda mayores al aumentar el tamaño de la partícula. Además, este corrimiento respecto al tamaño de la partícula no es lineal, sino que a medida que aumenta el radio  $a$  se produce un mayor desplazamiento.

Por otro lado, en cuanto al ensanchamiento de las resonancias la función se empieza a ensanchar al aumentar el tamaño de la partícula. Nuevamente, esta variación es mayor al tratar con radios mayores.

Finalmente, en la Figura 3.19 se muestra el corrimiento de la resonancia al variar el índice de refracción del medio que rodea la partícula, o lo que es lo mismo, al cambiar el medio. Se han realizado medidas desde  $n=1.33$ , que es el índice de refracción de agua, hasta  $n=1.48$ , tomando medidas de  $n$  en intervalos de 0.03.

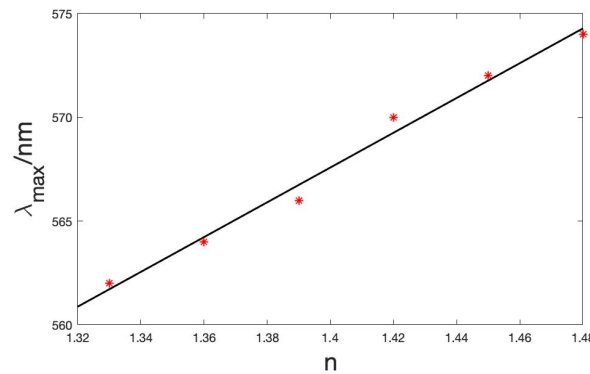


Figura 3.19: Longitud de onda correspondiente al máximo de la resonancia plasmónica en función del índice de refracción, con el ajuste lineal:  $y = 83.81x + 450.2$ .

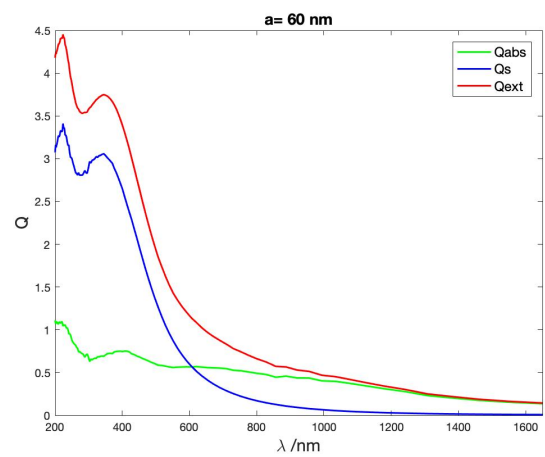
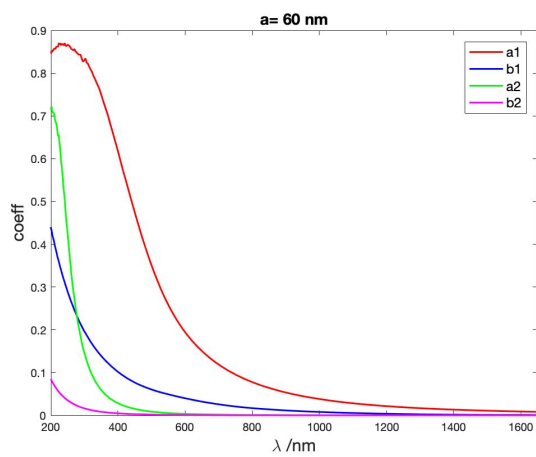
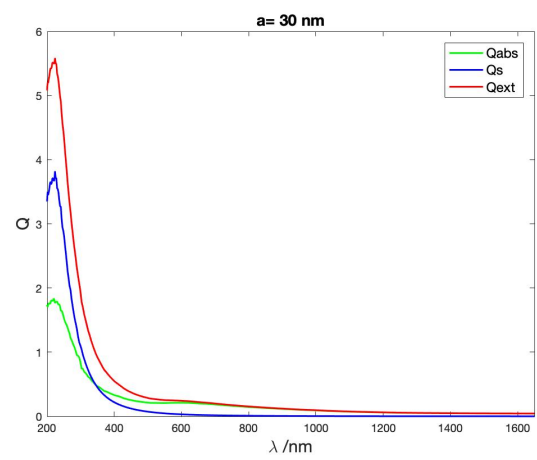
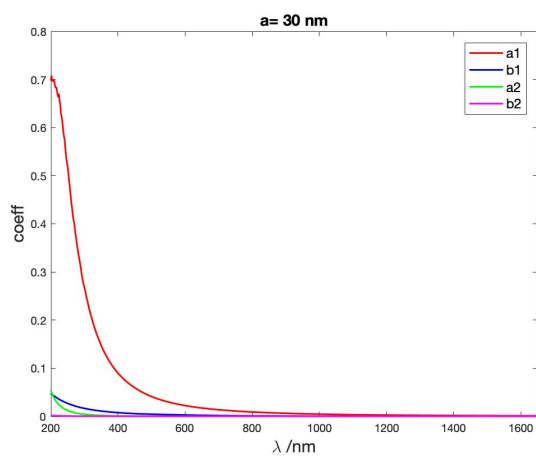
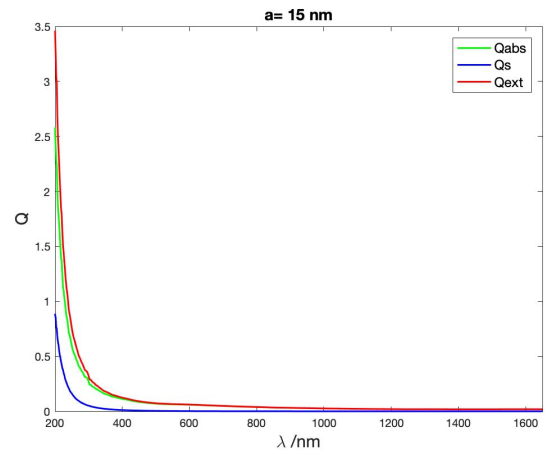
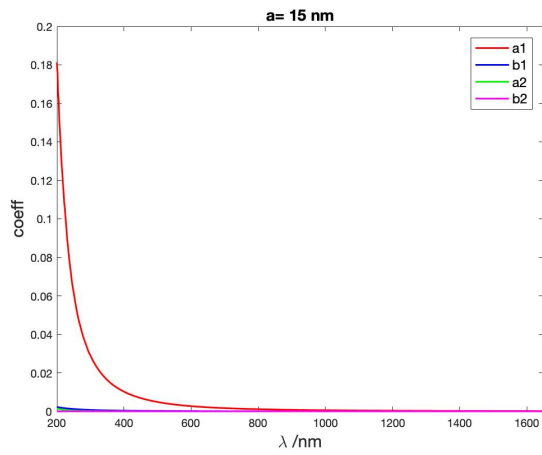
El Oro aumenta la posición del máximo de su resonancia plasmónica, presentando estas variaciones un comportamiento lineal. La sensibilidad obtenida para el Oro es de 87.5 nm/RIU (nanómetros por unidad de índice de refracción).

Un aspecto importante es que esta dependencia del espectro de la luz difundida respecto del índice de refracción del objeto se puede utilizar como una herramienta de sensado. A partir de la posición o corrimiento del máximo de la resonancia es posible obtener el índice de refracción del medio en el que se encuentra inmersa la nanopartícula. Por otro lado, si conocemos el medio en el que se encuentran inmersas y, por tanto, su índice de refracción, se podría identificar el nivel de degradación del medio en función de la posición del máximo de la resonancia plasmónica. [17]

### 3.3.2 Partícula aislada de Ga

En esta sección se analiza el comportamiento electromagnético de nanopartículas de Galio. En este sentido, los cálculos realizados en la Sección 3.3.1 precedente son repetidos usando la misma geometría. De esta forma se pueden estudiar las posibles diferencias surgidas entre ambos metales, Oro y Galio, que presentan propiedades ópticas diferentes (ver Figura 3.6 y Figura 3.7).

En la Figura 3.20 se representan los coeficientes de scattering de Mie y las eficiencias para partículas de radios:  $a=15\text{nm}$ ,  $a=30\text{nm}$ ,  $a=60\text{nm}$  y  $a=100\text{nm}$ .



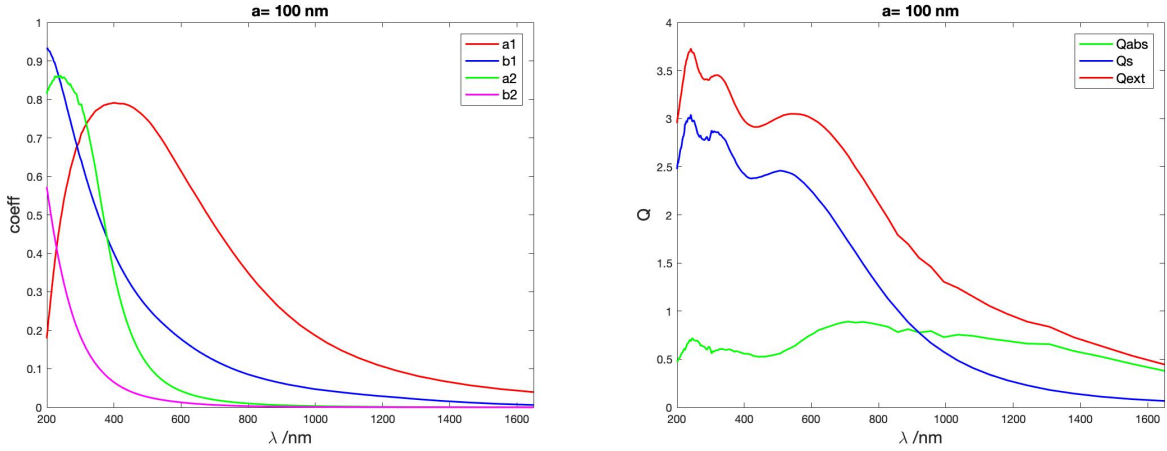


Figura 3.20: Valores de los coeficientes de scattering de Mie  $a_1, a_2, b_1$  y  $b_2$  (**Columna izquierda**), valores de las eficiencias de absorción, scattering y extinción (**Columna derecha**). Cada una de las gráficas se ha representado para los cuatro tamaños de partícula indicados.

Para  $a = 15 \text{ nm}$  se aprecia un único pico que se corresponde con la resonancia dipolar eléctrica, debido a una contribución casi exclusiva del coeficiente  $a_1$ . Y la extinción es debida fundamentalmente a la absorción.

Para  $a = 30 \text{ nm}$  aumenta la eficiencia de scattering siendo mayor que la de absorción para longitudes de onda pequeñas. Las contribuciones dipolares eléctricas siguen siendo las únicas relevantes, aunque comienzan a crecer ligeramente el término  $b_1$  correspondiente al efecto dipolar magnético y el  $a_2$  de las contribuciones cuadrupolares eléctricas.

Para  $a = 60 \text{ nm}$  se observa la aparición de un nuevo pico, que se corresponde con la resonancia cuadrupolar eléctrica. Por otro lado, las contribuciones magnéticas empiezan a ser importantes hasta el punto de que para  $a = 100 \text{ nm}$  son los efectos dipolares magnéticos los predominantes en el límite inferior del rango estudiado, lo que conlleva la aparición de un nuevo pico. Además, los efectos cuadrupolares eléctricos se vuelven más importantes que los dipolares hasta una longitud de onda de unos 400 nm.

En los últimos dos casos se puede apreciar la tendencia de la eficiencia de absorción, la cual viene dada predominantemente por scattering de nuevo para longitudes de onda pequeñas, y a medida que aumenta el radio esta región del espectro se va aumentando. Si bien es cierto que a medida que nos desplazamos hacia el rango del infrarrojo vuelve a dominar la absorción.

En cuanto a la norma del campo eléctrico, esta presenta una forma prácticamente igual que para una partícula aislada de Oro, difieren mínimamente en campo lejano. Es por esto que únicamente incluimos el mapa de color de la norma del campo total en la Figura 3.22 y una representación 3D centrada en las inmediaciones de la partícula en la Figura 3.22. En este caso se ha incidido con una longitud de onda de unos 407 nm.

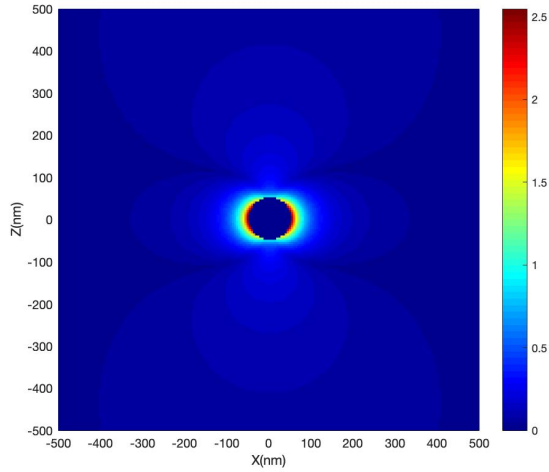


Figura 3.21: Módulo del campo eléctrico dispersado total calculado mediante la aproximación dipolar.

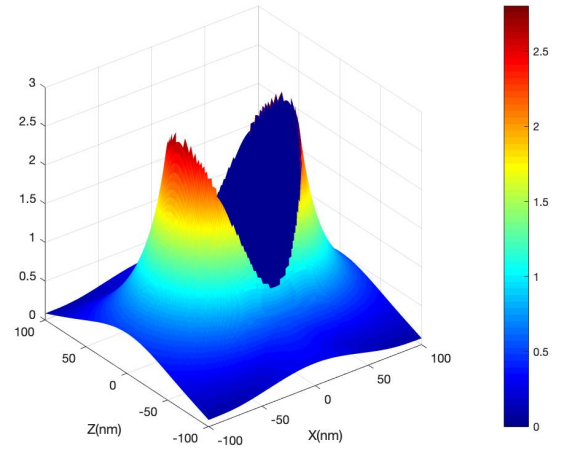


Figura 3.22: Módulo del campo eléctrico dispersado total calculado mediante la aproximación dipolar centrado en las proximidades de la partícula.

Se puede apreciar como la magnitud del campo eléctrico dispersado es menor que para el Oro, lo que se debe a que el Galio es un material que presenta mayor absorción que este.

Nos centramos ahora en el análisis de los corrimientos de las posiciones de las resonancias plasmónicas, su ensanchamiento y la comparación entre los regímenes de campo cercano y campo lejano.

En la Figura 3.23 se muestra la intensidad normalizada calculada en un punto de campo cercano (en un rango de unos 5nm con respecto a la partícula sobre el eje x). Los radios de las partículas analizadas son:  $a=15\text{nm}$ ,  $a=30\text{nm}$ ,  $a=60\text{nm}$ ,  $a=80\text{nm}$  y  $a=100\text{nm}$ .

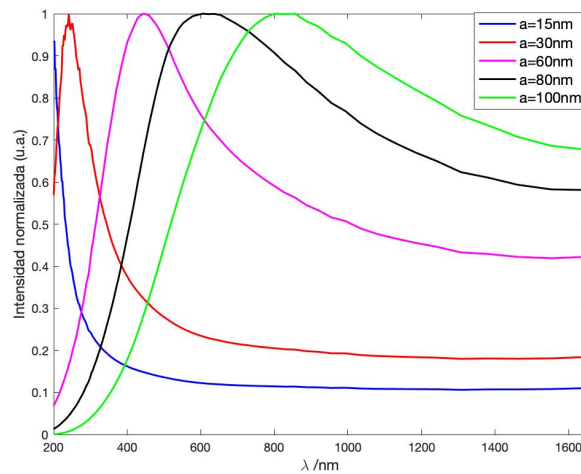


Figura 3.23: Intensidad normalizada en función de la longitud de onda para los valores del radio indicados.

En este caso se aprecia como, aún para las partículas con menor radio, el desplazamiento y ensanchamiento es notorio a medida que la partícula aumenta de tamaño. La explicación, como ya



hemos comentado previamente, reside en la elevada absorción que presenta el Galio.

Una vez analizado el campo cercano, analizamos la diferencia de comportamiento para una misma partícula en caso de encontrarnos en régimen de campo cercano o lejano. Para este material, los radios que se van a coger para ilustrar esta diferencia son mayores que para el Oro, ya que, como se puede apreciar en la Figura 3.20 las resonancias presentan los máximos en valores cercanos al límite inferior del rango tratado (200-1650nm), llegando en muchos casos a no apreciarse la resonancia completa. A partir de los 60nm las resonancias se localizan completamente en el dominio de trabajo.

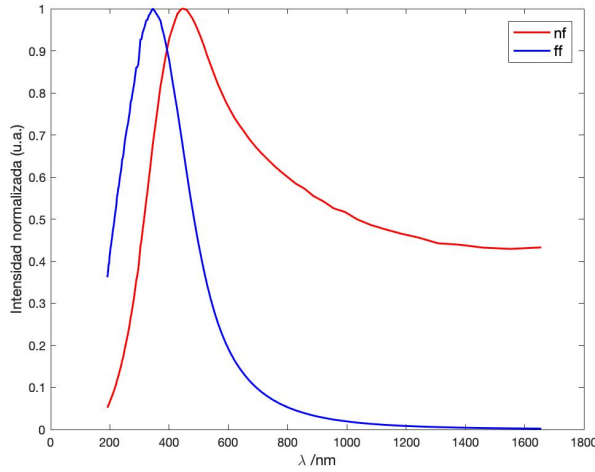


Figura 3.24: Intensidad normalizada frente a la longitud de onda para  $a=60\text{nm}$  en aproximación de campo cercano y campo lejano.

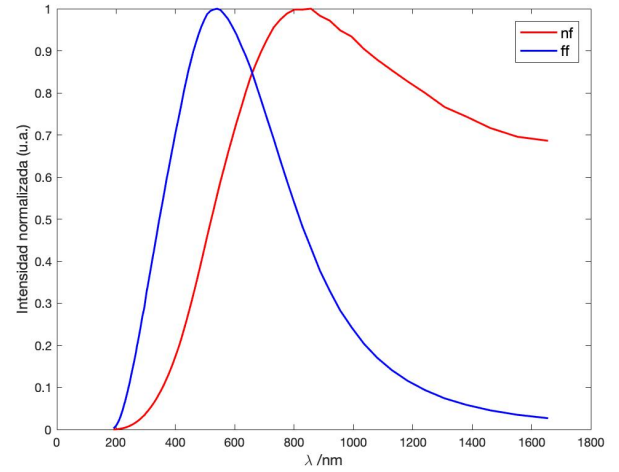


Figura 3.25: Intensidad normalizada frente a la longitud de onda para un radio de  $100\text{nm}$  en aproximación de campo cercano y campo lejano.

Al igual que lo discutido para la Figura 3.15 y la Figura 3.16 a medida que aumenta el tamaño de la partícula, se aprecia el corrimiento y ensanchamiento en campo cercano en comparación con campo lejano para el mismo tamaño de partícula. Además, el ensanchamiento es mayor según se aumenta el radio. La principal diferencia con respecto al Oro es que se aprecia que el ensanchamiento y el desplazamiento del pico de la resonancia plasmónica es mucho mayor, lo cuál está en concordancia con lo visto en [5].

En la Figura 3.26 se representa el valor del máximo de la resonancia plasmónica en función del radio, para valores entre  $a=30\text{nm}$  y  $a=100\text{nm}$ . De esta forma, apreciamos el corrimiento de la resonancia. Por su parte, en la Figura 3.27 se representa la anchura a media altura de las resonancias respecto del tamaño de la partícula. En esta ocasión se han tomado valores del radio a partir de  $30\text{nm}$  para que el pico analizado pertenezca completamente al rango de estudio, como se comentó anteriormente. Para el caso de campo lejano, se empezaron a tomar medidas a partir de  $50\text{nm}$  por el mismo motivo.

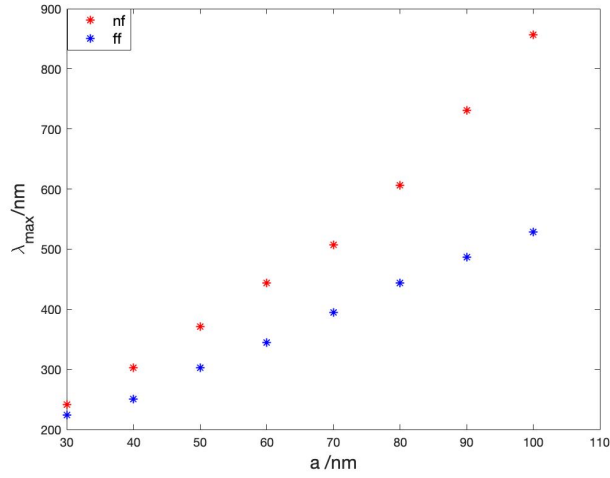


Figura 3.26: Posición espectral del pico de la resonancia plasmónica en función del radio de la partícula.

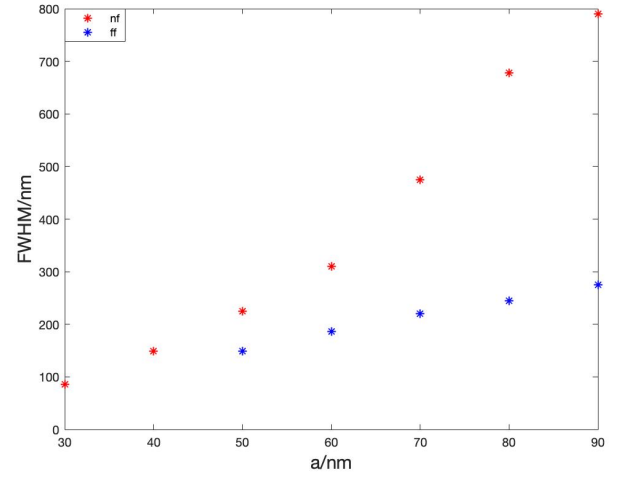


Figura 3.27: Anchura a media altura de la resonancia plasmónica en función del radio de la partícula.

En comparación a la partícula aislada de Oro, las resonancias presentan un crecimiento con un carácter menos exponencial, es decir, no presentan un gran crecimiento repentino al aumentar el radio, sino que desde los 20nm crece de manera más regular. Si bien a medida que aumenta el radio estos desplazamientos son mayores. Algo similar ocurre con el ensanchamiento, que presenta un comportamiento más próximo a algo lineal.

## Capítulo 4

# Dímeros

### 4.1 Método de dipolo acoplado

Cuando nos encontramos ante un problema con dos o más partículas como es el caso de los dímeros, no se puede usar la teoría de Mie como en el caso de una partícula aislada. Esto es debido a que existen interacciones entre las partículas que imposibilitan dar una solución analítica del problema. Por ello, se debe recurrir a métodos numéricos, algunos de los mas importantes son [18]: métodos de ecuaciones diferenciales (método de diferencias finitas en el dominio del tiempo, método de diferencias finitas, point-matching method,...), métodos de ecuaciones integrales de superficie (método del campo nulo) o métodos de ecuaciones integrales de volumen (aproximación dipolar discreta o DDA). Algunos de los anteriores métodos están implementados en softwares comerciales como es el caso de COMSOL [19], que implementa el método de diferencias finitas.

Para estudiar como afecta al campo eléctrico dispersado la interacción entre los dipolos cuando iluminamos con una onda electromagnética, en este trabajo se opta por estudiar el método del dipolo acoplado. Este método fue originariamente usado por Purcell y Pennypacker para calcular la luz dispersada por partículas dieléctricas de forma arbitraria [20]. En esta sección, vamos a seguir los desarrollos realizados por S.B.Singhamand and C.F.Bohren [21] y el llevado a cabo por Mulholland, Bohren y Fuller [15].

Se va a presentar la formulación general para N dipolos, tomando los dímeros como caso particular, es decir, cuando N=2, que es el problema mas simple trabajando con sistemas de partículas.

El campo eléctrico producido sobre el dipolo  $i$ ,  $\vec{E}_i$ , está producido por el campo incidente en este dipolo,  $\vec{E}_i^0$ , y por los campos dispersados por el resto de dipolos y se puede expresar:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_i^0 + \sum_{j \neq i}^N [a_{ij} \alpha_E \vec{E}_j + b_{ij} \alpha_E (\vec{E}_j \cdot \vec{n}_{ij}) \vec{n}_{ij}], \quad (4.1)$$

donde se ha supuesto que la polarizabilidad eléctrica,  $\alpha_E$  es isótropa. El vector  $\vec{n}_{ij}$  es un vector unitario en la dirección que une los dipolos  $i$ -ésimo y  $j$ -ésimo. Finalmente, los coeficientes  $a_{ij}$  y  $b_{ij}$  vienen descritos por

$$a_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_m\epsilon_0} \frac{e^{ikr_{ij}}}{r_{ij}} \left( k^2 - \frac{1}{r_{ij}^2} + \frac{ik}{r_{ij}} \right), \quad (4.2)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_m\epsilon_0} \frac{e^{ikr_{ij}}}{r_{ij}} \left( -k^2 + \frac{3}{r_{ij}^2} - \frac{3ik}{r_{ij}} \right), \quad (4.3)$$

siendo ambas funciones dependientes de la distancia entre los dipolos  $i$  y  $j$ ,  $r_{ij}$ .

La ecuación (4.1) se puede reescribir, con el objetivo de facilitar las expresiones, usando un tensor  $\widetilde{C}_{ij}$

$$\vec{E}_i = \vec{E}_i^0 + \sum_{j \neq i}^N \widetilde{C}_{ij} \vec{E}_j, \quad (4.4)$$

donde dicho tensor tiene la siguiente forma

$$\widetilde{C}_{ij} = \begin{pmatrix} A_{ij} + B_{ij}(n_{ij}^x)^2 & B_{ij}n_{ij}^x n_{ij}^y & B_{ij}n_{ij}^x n_{ij}^z \\ B_{ij}n_{ij}^y n_{ij}^x & A_{ij} + B_{ij}(n_{ij}^y)^2 & B_{ij}n_{ij}^y n_{ij}^z \\ B_{ij}n_{ij}^z n_{ij}^x & B_{ij}n_{ij}^z n_{ij}^y & A_{ij} + B_{ij}(n_{ij}^z)^2 \end{pmatrix}. \quad (4.5)$$

Los subíndices  $x, y, z$  son una notación que indican cada una de las coordenadas espaciales del vector  $\vec{n}_{ij}$ .

Ahora es fácil obtener el campo local en cada uno de los dipolos a partir de la expresión (4.4) resolviendo el sistema de ecuaciones

$$\vec{E} = (\widetilde{Id} - \widetilde{C})^{-1} \vec{E}^0. \quad (4.6)$$

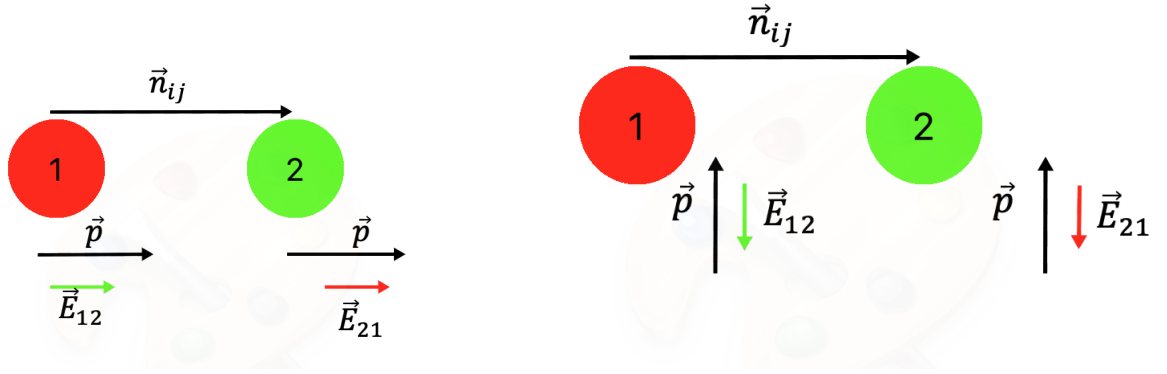
Los términos  $\vec{E}, \vec{E}^0 \in \mathbb{R}^{3N}$  contienen las componentes  $x, y$  y  $z$  del campo total y del campo incidente, respectivamente, para cada dipolo. Por su parte, la matriz  $\widetilde{Id}$  es la matriz identidad de dimensión  $3N \times 3N$  mientras que la matriz  $\widetilde{C}$ , de igual dimensión, contiene los tensores de interacción  $\widetilde{C}_{ij}$ .

Como se ha comentado previamente, en general, cada uno de los dipolos se ve afectado por la presencia del campo incidente y del campo producido por los otros dipolos. Estos campos sobre los dipolos producirán a su vez otro campo que afecte al resto de dipolos del sistema, repitiéndose este proceso hasta que se alcance una situación de equilibrio.

Una vez calculado el campo local total sobre cada dipolo, es posible obtener, a partir de (3.24), el momento dipolar local, el cual ya tiene en cuenta el efecto tanto del campo incidente como el del resto de dipolos.

Llegado este momento estamos en disposición de calcular, a partir de dicho momento dipolar, el campo eléctrico en cualquier punto del espacio como la suma coherente de los campos eléctricos de cada dipolo calculados como si fueran dipolos aislados a partir de (3.36).

Centrándonos ahora en el problema que involucra únicamente a dos dipolos, vamos a estudiar dos configuraciones que resultan de especial interés: configuración longitudinal y configuración transversal [22].



(a) Configuración longitudinal.

(b) Configuración transversal.

Figura 4.1: Configuraciones longitudinal (**Izquierda**) y transversal (**Derecha**), donde  $\vec{n}_{ij}$  es el vector unitario en la dirección que une los dipolos,  $\vec{p}$  el momento dipolar local y  $\vec{E}_{12}$  y  $\vec{E}_{21}$  son los campos eléctricos creados en el dipolo 1 por el dipolo 2 y el creado en el dipolo 2 por el dipolo 1, respectivamente.

- **Configuración longitudinal:** En este caso los dipolos se encuentran alineados en la dirección que une los centros de ambos, produciendo el uno sobre el otro un campo eléctrico idéntico en la misma dirección.

Ambos campos eléctricos se encuentran en la dirección del momento dipolar lo que se traduce en una amplificación de este momento.

Con las anteriores consideraciones, la expresión (3.38) para campo cercano se puede expresar como

$$\vec{E}_{12} = \vec{E}_{21} \approx \frac{\vec{p}}{2\pi\epsilon_m\epsilon_0 r^3}, \quad (4.7)$$

donde se ha tenido en que  $\vec{n}\vec{p} = |\vec{n}||\vec{p}|\cos(\theta)$ , siendo  $\theta = 0$  el ángulo entre  $\vec{p}$  y  $\vec{n}$ , y que el vector  $\vec{n}$  es además unitario, es decir,  $||\vec{n}|| = 1$ .

Por su parte  $\vec{E}^{ff} = 0$  a partir de la expresión (3.40).

- **Configuración transversal:** Ahora los dipolos eléctricos están colocados perpendicularmente al vector que conecta ambos dipolos, provocando dos campos eléctricos idénticos en la dirección opuesta al momento dipolar. Por lo tanto, ahora la interacción entre los dipolos se verá debilitada.

En este caso, el ángulo formado por  $\vec{n}$  y  $\vec{p}$  es  $\theta = 90^\circ$  y haciendo uso de nuevo de (3.38):

$$\vec{E}_{12} = \vec{E}_{21} \approx -\frac{\vec{p}}{4\pi\epsilon_m\epsilon_0 r^3}. \quad (4.8)$$

Bajo esta configuración, si nos encontramos en la aproximación de campo lejano, ahora el campo producido por cada uno de los dipolos sobre el otro no es cero. Ambos campos son iguales y presentan la dirección del momento dipolar inicial, por lo tanto realza la polarización de cada una de las partículas. A partir de (3.40)

$$\vec{E}_{12}^{ff} = \vec{E}_{21}^{ff} \approx k^2 \vec{p} \frac{e^{ikr}}{4\pi\epsilon_m\epsilon_0 r} \quad (4.9)$$

Una observación importante es que el momento dipolar que aparece en las expresiones (4.7)-(4.9) es el que se obtiene a partir del sistema (4.6), es decir, una vez calculado el campo local total de cada dipolo. Otra puntualización importante es que  $\vec{p}$  no es igual para ambas configuraciones.

En la Figura 4.2 y Figura 4.3 se muestra el módulo del campo eléctrico dispersado para las configuraciones longitudinal y transversal, respectivamente, de forma que podamos apreciar como la primera provoca una amplificación del campo, mientras que el segundo provoca una disminución de la polarización.

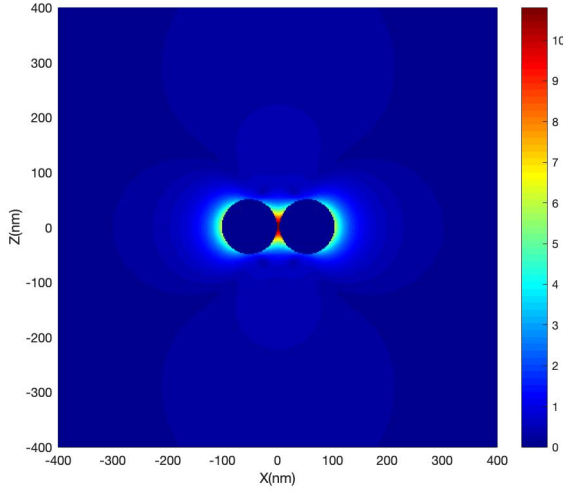


Figura 4.2: Módulo del campo eléctrico calculado para la configuración longitudinal.

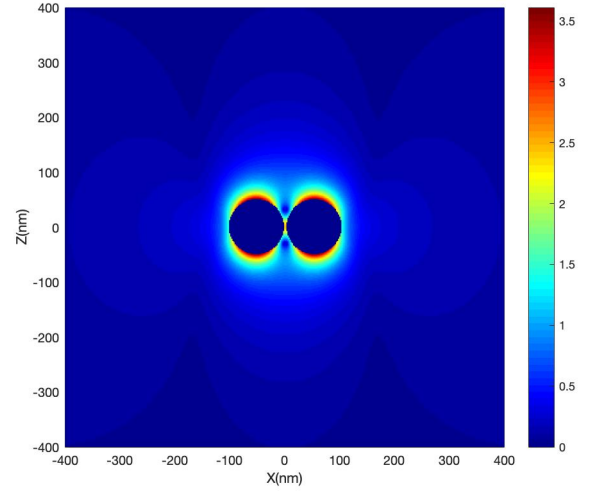


Figura 4.3: Módulo del campo eléctrico calculado para la configuración transversal.

Si se consideran partículas mayores que ya no presenten un comportamiento dipolar entonces habría que recurrir a algún otro método numérico de los comentados anteriormente. Por su relación con el CDM vamos a destacar el DDA, dando además una breve descripción de en que se basa.

El DDA (discrete dipole approximation) es un método numérico que permite calcular la absorción y dispersión producida por un blanco de geometría arbitraria. El volumen de la partícula blanco es considerado como la unión de celdas  $i$  cada una con un volumen  $V_i$ , de forma que su volumen sea  $V = \sum_i V_i$  con parámetro de red  $d = V/N$ , donde  $N$  es el número total de celdas. Estas celdas tienen que ser suficientemente pequeñas como para poder suponer que los campos eléctrico y magnético son constantes a través del volumen  $V_i$  [23], [22].

La respuesta óptica de cada celda se puede modelizar como un dipolo puntual eléctrico oscilando que se localiza en su centro. Luego una forma simplificada de verlo es que el blanco continuo se sustituye por un array finito de puntos polarizables, los cuales adquieren un momento dipolar como respuesta al campo eléctrico.

Este método presenta dos criterios de validación para que su uso sea satisfactorio [23]:

- $|n|kd \leq 1$ , siendo  $n$  el índice de refracción y  $k = \omega/c$ .
- $d$  es suficientemente pequeña (equivalentemente  $N$  es suficientemente grande) para modelizar la forma del blanco de forma satisfactoria.

Por lo que una vez que tenemos discretizada la partícula en dipolos podemos aplicar el CDM sobre el conjunto de  $N$  dipolos.

## 4.2 Resultados

En esta sección presentamos y analizamos los resultados obtenidos sobre el comportamiento electromagnético para dímeros compuestos por dos partículas metálicas: Oro, en la Subsección 4.2.1, y Galio, en la Subsección 4.2.2.

La geometría utilizada en la presente sección es la presentada en la Figura 4.4: dos partículas situadas sobre el eje x, separadas por una cierta distancia, gap, sobre las que incide una radiación propagándose en la dirección +y y con el campo eléctrico incidente polarizado en el eje x, siendo el plano x-z el plano de scattering donde analizaremos los resultados.

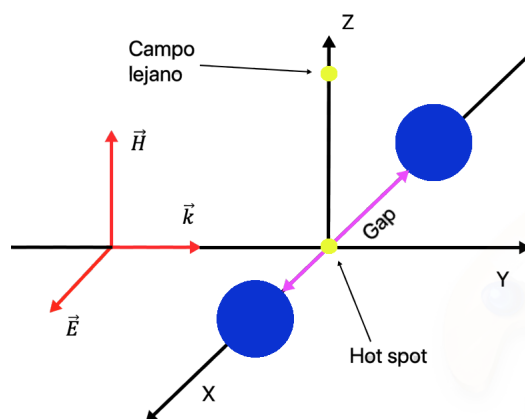


Figura 4.4: Esquema de la geometría usada para el caso de dímeros.

En el anterior esquema se destacan dos puntos claves en el análisis, el "hot spot", que se encuentra entre las dos partículas situado en el origen, y un punto en régimen de campo lejano, que se va a situar típicamente en este estudio a una distancia unas ocho veces el radio de la partícula en la vertical del origen.

Para los dos dímeros analizados se presentan la norma del campo eléctrico total, tanto en configuración longitudinal como transversal, calculada en el punto medio entre las partículas, para dos valores de gaps distintos, estudiando a su vez como varía este módulo en función de esta separación. Por otro lado, se estudia como varía el desplazamiento de la resonancia y el ensanchamiento en función del tamaño de las partículas y de su separación. Estos estudios se realizan de modo que las dos partículas del dímero presentan el mismo tamaño: 20nm y 50nm. Para cada radio se estudian los gaps: 3nm, 10nm, 30nm, 50nm, 100nm y 150nm.

### 4.2.1 Dímeros de partículas de Oro

Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran los valores del módulo del campo eléctrico estudiado para dos partículas de 50nm de Oro separadas por un gap de 200nm y 3nm, respectivamente, dispuestas en configuración longitudinal. Estas representaciones aparecen en la Figura 4.7 y Figura 4.8 para el caso de configuración transversal. En ambos casos se ha incidido con una radiación con una longitud de onda de 550nm.

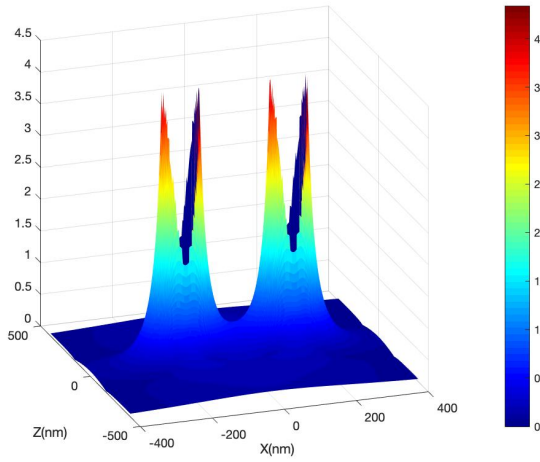


Figura 4.5: Módulo del campo eléctrico dispersado por un dímero de dos partículas de Oro de 50nm separadas por un gap de 200nm en configuración longitudinal.

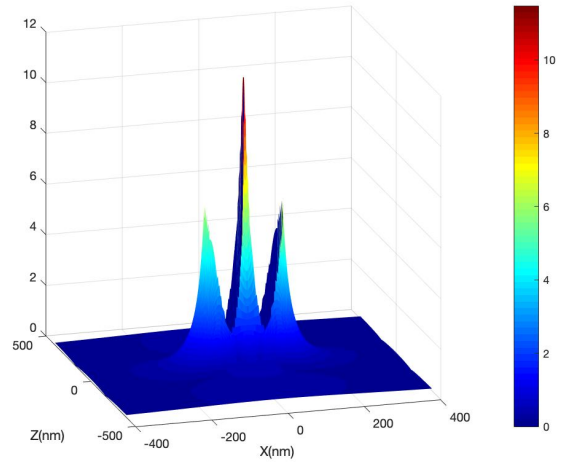


Figura 4.6: Módulo del campo eléctrico dispersado por un dímero de dos partículas de Oro de 50nm separadas por un gap de 3nm en configuración longitudinal.

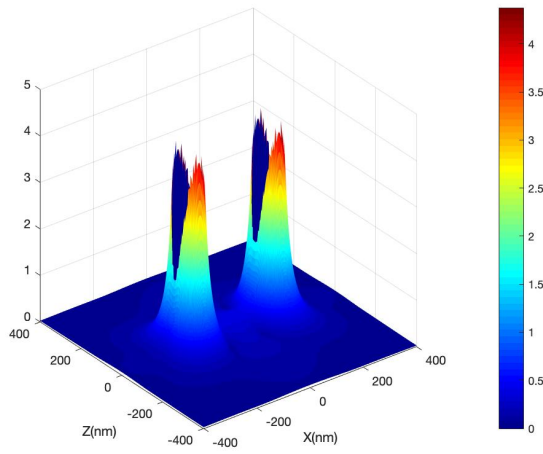


Figura 4.7: Módulo del campo eléctrico dispersado por un dímero de dos partículas de Oro de 50nm separadas por un gap de 200nm en configuración transversal.

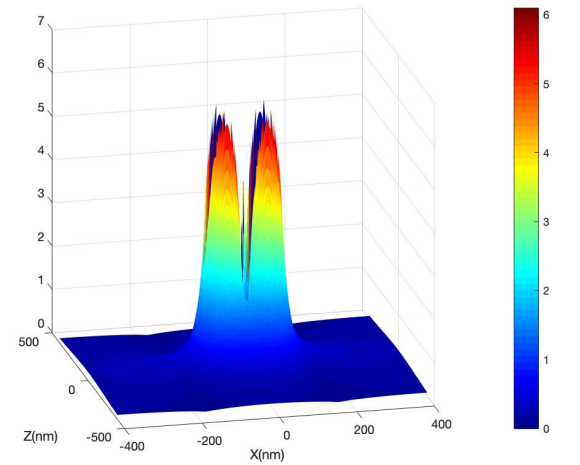


Figura 4.8: Módulo del campo eléctrico dispersado por un dímero de dos partículas de Oro de 50nm separadas por un gap de 3nm en configuración transversal.

Se puede observar como para configuración longitudinal el campo es mucho más intenso, y al disminuir el gap, aparece un "hot spot", debido a que la interacción entre los dipolos amplifica el campo, mientras que en configuración transversal este campo se ve atenuado. Al aumentar el gap, las partículas dejan de interactuar hasta que pasan a comportarse como partículas aisladas.

En la Figura 4.9 y en la Figura 4.10 se representa el módulo del campo eléctrico en el punto medio entre las partículas en función del gap para la configuración longitudinal y transversal, respectivamente.



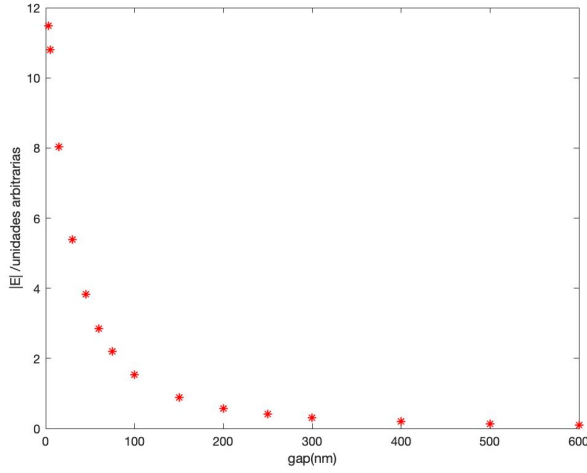


Figura 4.9: Módulo del campo eléctrico en el origen en función del gap en configuración longitudinal.

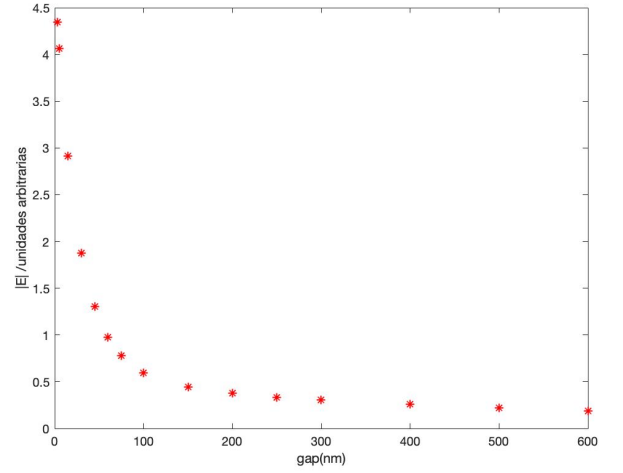


Figura 4.10: Módulo del campo eléctrico en el origen en función del gap en configuración transversal.

Se aprecia como cuando el gap se reduce ambos campos aumentan, pero en el caso longitudinal este campo es hasta tres veces mayor. Al alejarse las partículas, el origen pasa a ser un punto en régimen de campo lejano y en configuración longitudinal el campo calculado en régimen de campo lejano es nulo, sin embargo, en configuración longitudinal el campo en el origen no tiende a cero ya que según (4.9), para puntos en campo lejano no es nulo.

A partir de ahora nos centraremos en la configuración longitudinal, ya que en diversas aplicaciones lo que se busca es conseguir un campo lo más intenso posible para la aplicación específica.

- **Radio de las partículas: 20nm**

En las Figuras 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14 se representa la intensidad difundida en función de la longitud de onda, calculada en el punto medio entre las partículas y en un punto de campo lejano para distintas separaciones entre ellas.

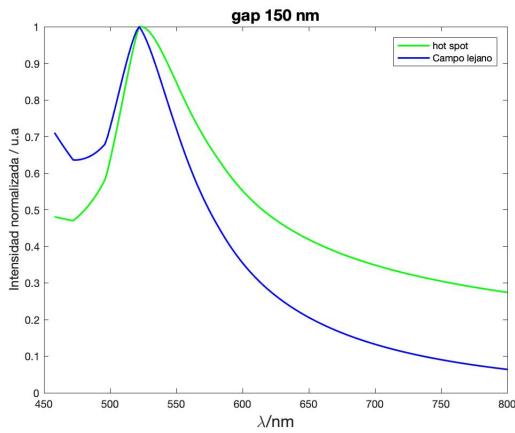


Figura 4.11: Intensidad normalizada en función de la longitud de onda para un gap de 150nm.

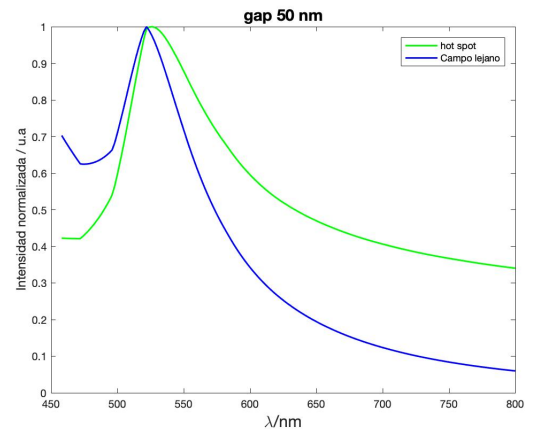


Figura 4.12: Intensidad normalizada en función de la longitud de onda para un gap de 50nm.

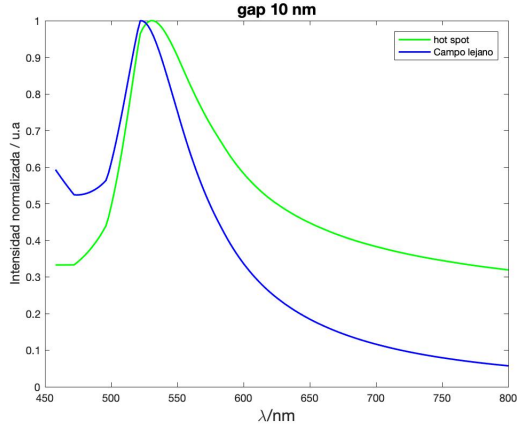


Figura 4.13: Intensidad normalizada en función de la longitud de onda para un gap de 10nm.

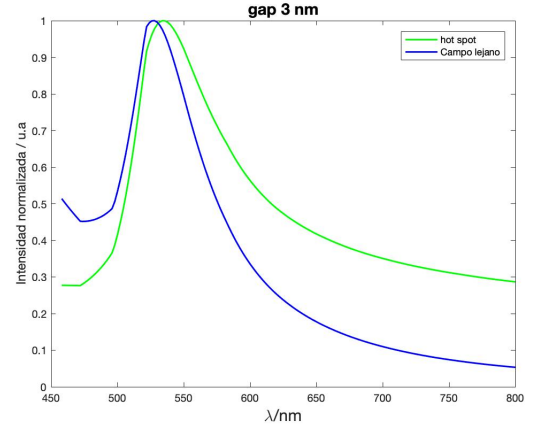


Figura 4.14: Intensidad normalizada en función de la longitud de onda para un gap de 3nm.

En la Figura 4.15 se presenta la posición del máximo de la resonancia plasmónica en función del gap. Por su parte, en la Figura 4.16, se representan las anchuras a media altura, de nuevo en función de la separación entre partículas.

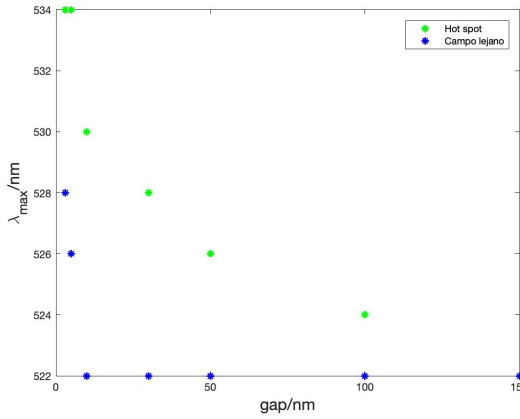


Figura 4.15: Posición del máximo de la resonancia plasmónica en función del valor del gap.

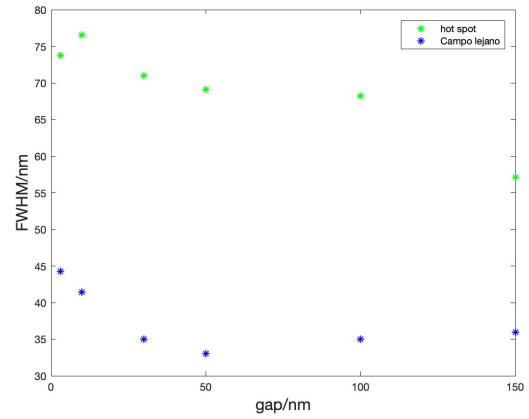


Figura 4.16: Anchura a media altura de la resonancia plasmónica en función del valor del gap.

Por las anteriores gráficas se puede apreciar como en el origen, para un gap de 150nm, el máximo de la resonancia coincide con la de campo lejano, pero a medida que disminuye el gap va aumentando progresivamente. Por su parte, para campo lejano la resonancia no se desplaza hasta que la distancia entre partículas se sitúa en torno a 5nm, valor para el cual se desplaza considerablemente. Algo similar pasa con el ensanchamiento, para el punto en campo lejano se mantiene constante, aproximadamente, hasta que la distancia baja de los 30nm. Para el campo en el origen, el ensanchamiento aumenta considerablemente de 150nm a 100nm, manteniéndose luego en valores similares hasta que las partículas vuelven a estar lo suficientemente cerca. Cabe destacar que el comportamiento irregular que se muestra en algunos intervalos se debe al pequeño tamaño de la partícula, lo que provoca que estas variaciones de máximos y anchuras sean considerablemente bajas.

- **Radio de las partículas: 50nm**

Se repiten de manera análoga los resultados mostrados para partículas con radio de 20nm.

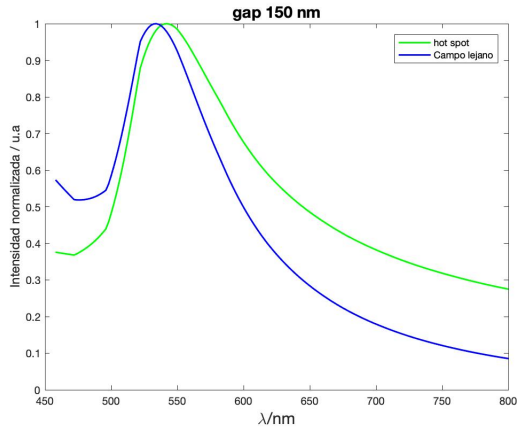


Figura 4.17: Intensidad normalizada en función de la longitud de onda para un gap de 150nm.

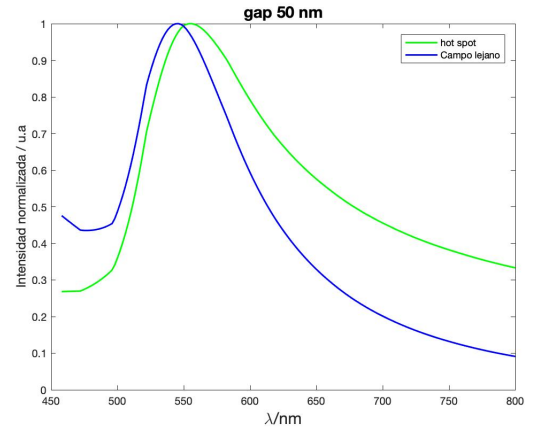


Figura 4.18: Intensidad normalizada en función de la longitud de onda para un gap de 50nm.

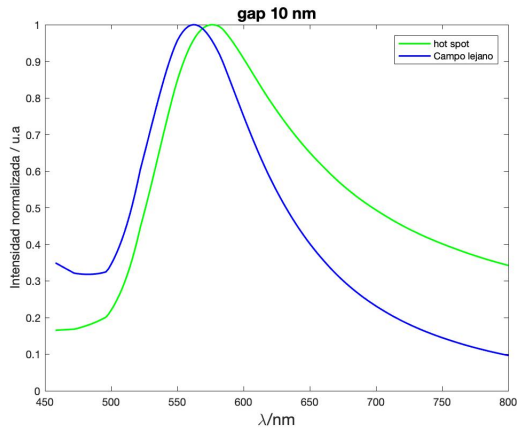


Figura 4.19: Intensidad normalizada en función de la longitud de onda para un gap de 30nm.

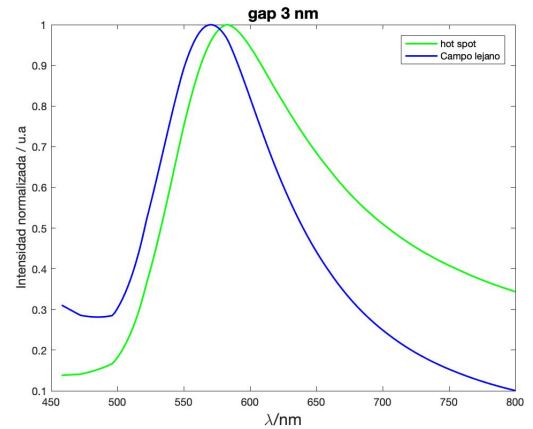


Figura 4.20: Intensidad normalizada en función de la longitud de onda para un gap de 3nm.

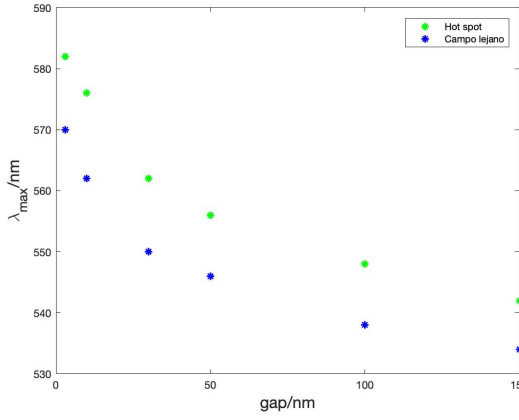


Figura 4.21: Posición del máximo de la resonancia plasmónica en función del valor gap.

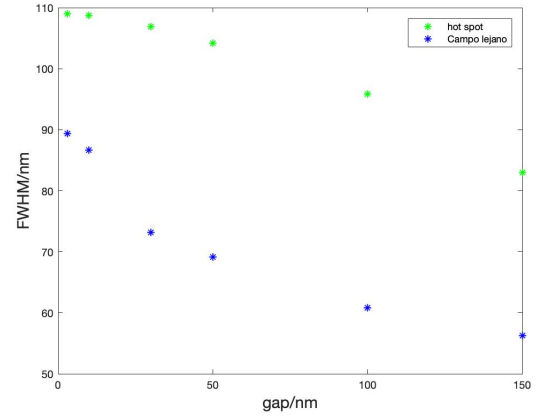


Figura 4.22: Anchura a media altura de la resonancia plasmónica en función del valor de gap.

Para partículas con un radio de 50nm se aprecia que hay un mayor desplazamiento y ensanchamiento que para el caso de partículas de 20nm, por lo que su representación no presenta ningún comportamiento irregular: a medida que disminuye el gap se produce un corrimiento hacia longitudes de onda mayores y un ensanchamiento de la resonancia tanto si se calcula en el origen como si el punto analizado es de campo lejano. Esto se debe a que para una misma separación de las partículas, interaccionarán más entre ellas las que tengan un radio mayor. Finalmente, destacar que el desplazamiento entre el campo cercano y campo lejano se mantiene mas o menos constante en función del gap, sin presentar grandes variaciones.

Por último, para realizar una comparativa entre las sensibilidades de partículas aisladas y de dímeros, vamos a presentar en la Figura 4.23 el desplazamiento del máximo de la resonancia al variar el índice de refracción. Está gráfica muestra los resultados en el punto medio entre las partículas, en la situación más favorable, en la que están separadas por un gap de 3nm.

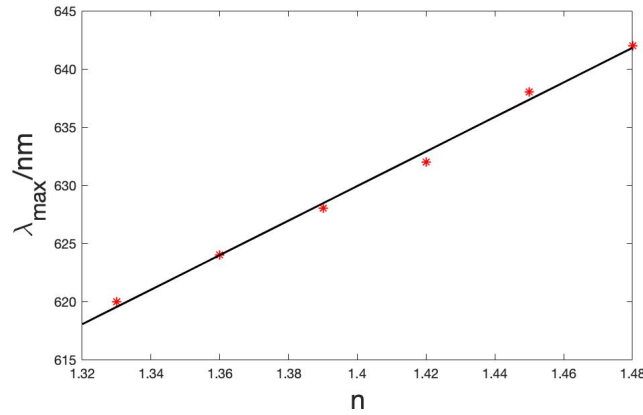


Figura 4.23: Longitud de onda correspondiente al máximo de la resonancia plasmónica en función del índice de refracción, con el ajuste lineal:  $y = 148.57x + 421.92$ .

Se ha obtenido una sensibilidad de 137.5 nm/RIU, siendo por tanto más sensible al cambio del índice de refracción que una partícula aislada del mismo material y tamaño.

## 4.2.2 Dímeros de partículas de Galio

Para dímeros de Galio, las diferencias de comportamiento mostradas respecto de los dímeros de partículas de Oro son análogas a las mostradas en partículas aisladas: campos menos intensos y mayores desplazamientos y ensanchamientos debido a que se trata de un material más absorbente. Es por esto que solo vamos a mostrar algunos de los resultados de la Sección 4.2.1 que permitan ver estas diferencias, en vez de repetir aquí todas las figuras que no aportan nueva información. En esta sección se va a incidir con una radiación electromagnética con una longitud de onda de 407nm.

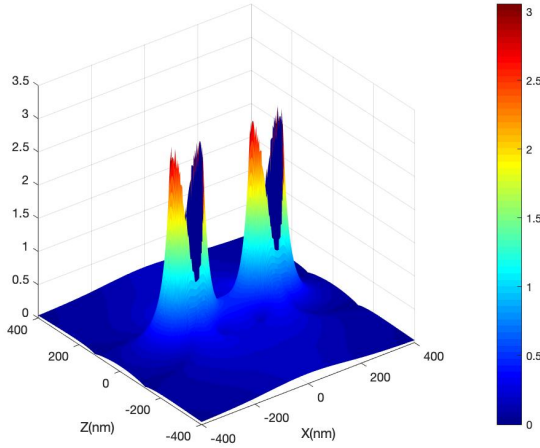


Figura 4.24: Módulo del campo eléctrico dispersado por un dímero de dos partículas de Oro de 50nm separadas por un gap de 200nm en configuración longitudinal.

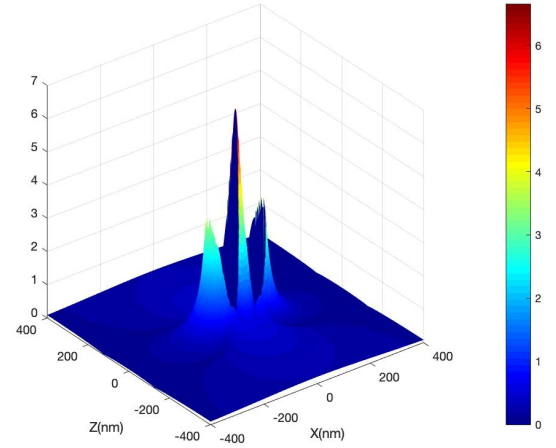


Figura 4.25: Módulo del campo eléctrico dispersado por un dímero de dos partículas de Oro de 50nm separadas por un gap de 3nm en configuración longitudinal.

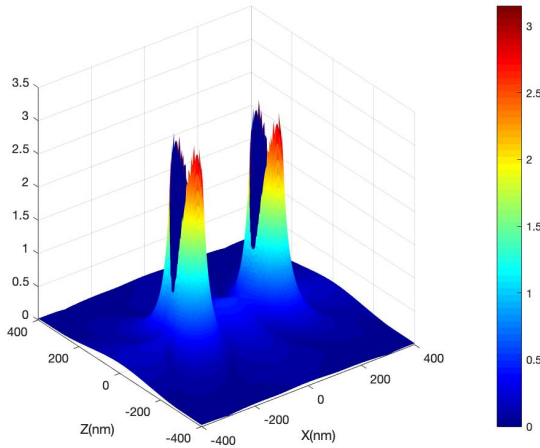


Figura 4.26: Módulo del campo eléctrico dispersado por un dímero de dos partículas de Oro de 50nm separadas por un gap de 200nm en configuración transversal.

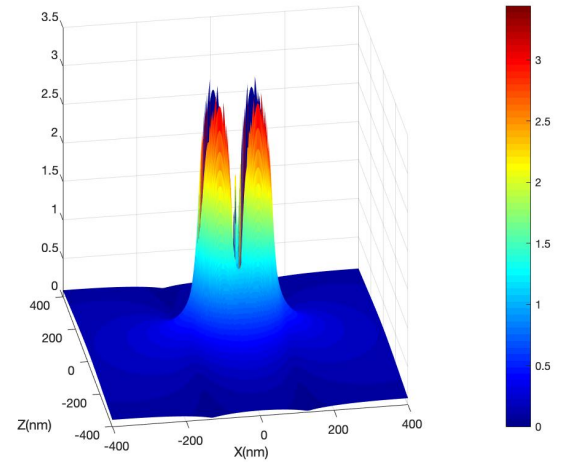


Figura 4.27: Módulo del campo eléctrico dispersado por un dímero de dos partículas de Oro de 50nm separadas por un gap de 3nm en configuración transversal.

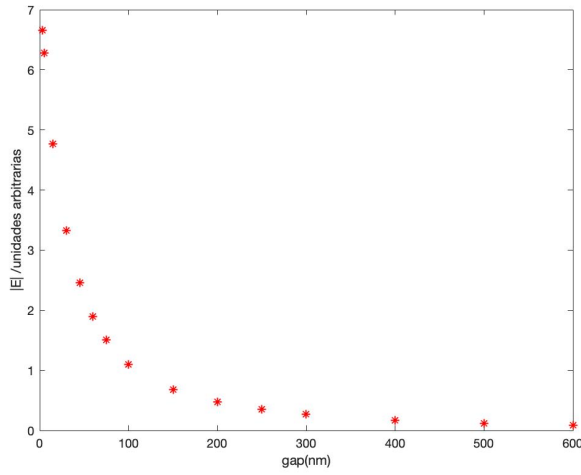


Figura 4.28: Módulo del campo eléctrico en el origen en función del valor del gap en configuración longitudinal.

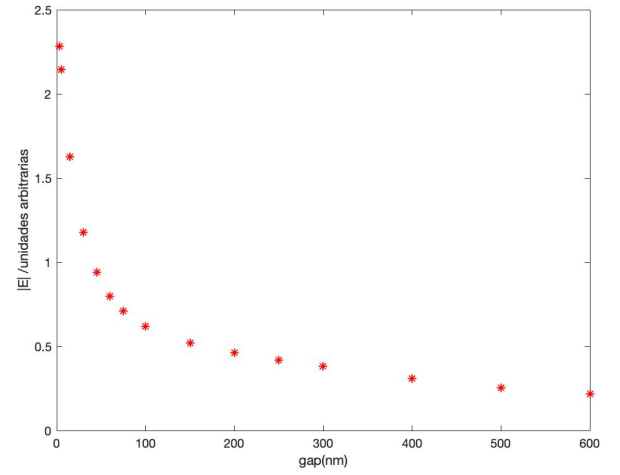


Figura 4.29: Módulo del campo eléctrico en el origen en función del valor del gap en configuración transversal.

Las conclusiones a las que llegamos para dímeros de Oro, se repiten en este caso, donde sí que cabe destacar la menor intensidad del campo eléctrico en comparación con los dímeros de Oro.

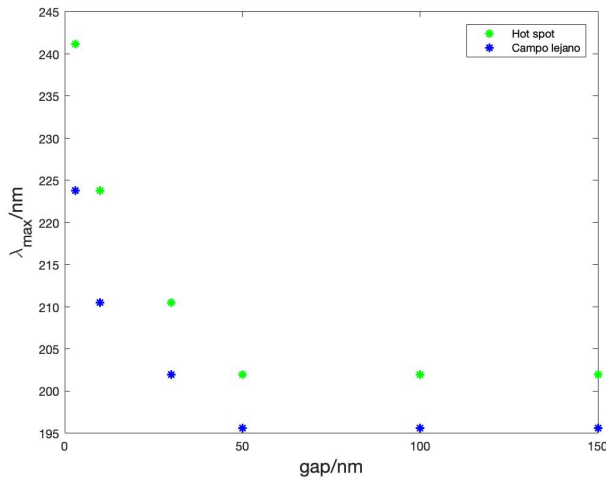


Figura 4.30: Posición del máximo de la resonancia plasmónica en función del valor del gap para partículas de radio 20nm.

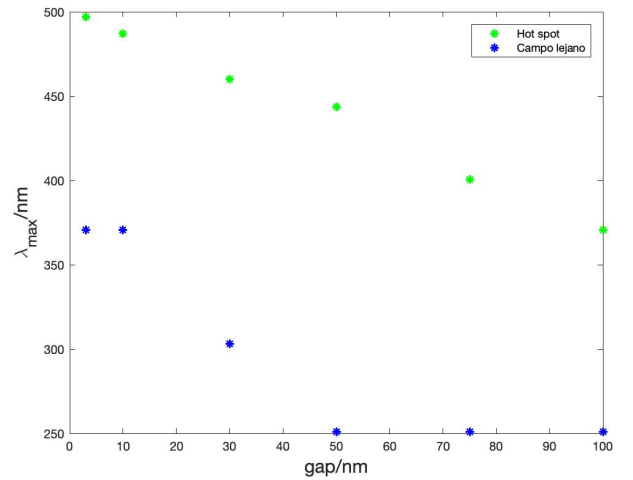


Figura 4.31: Posición del máximo de la resonancia plasmónica en función del valor del gap para partículas de radio 50nm.

Nuevamente, se aprecia como al disminuir el distanciamiento entre las partículas se produce un corrimiento hacia longitudes de onda mayores de la posición del máximo. Además, el desplazamiento producido en este caso es mucho mayor que para partículas de Oro. Para las anchuras de las resonancias se han encontrado resultados similares.

## Capítulo 5

# Conclusiones

Se ha llevado a cabo un estudio del comportamiento electromagnético de partículas metálicas aisladas cuando se les ilumina con una onda electromagnética en el rango  $[300-800]\text{nm}$ , así como de dímeros compuestos por dos nanopartículas metálicas. En concreto, nos hemos centrado en el análisis espectral del campo difundido, en las resonancias dipolares. El estudio se ha realizado tanto en campo cercano como en campo lejano, prestando especial atención al desplazamiento de la posición del máximo y al ensanchamiento de la resonancia. Otro aspecto de interés estudiado, es la amplificación del campo que se produce en las inmediaciones de la partícula cuando se incide sobre ella con radiación espectral adecuada y la aparición de un "hot spot" en dímeros cuando la distancia entre las partículas es suficientemente pequeña. El estudio ha sido realizado para dos materiales metálicos distintos, de los cuales uno presenta poca absorción, el Oro, cuya resonancia se encuentra en el rango visible (aproximadamente a  $550\text{nm}$ ), y el otro una absorción importante, el Galio, cuya resonancia dipolar se encuentra próximo UV cercano (aproximadamente  $450\text{nm}$ ).

Se han considerado partículas que presentan un tamaño mucho menor que la longitud de onda incidente, y por tanto han sido modelizadas como dipolos. Es por esto que, para las partículas aisladas, hemos abordado el problema haciendo uso de la teoría de Mie y del modelo de Drude-Lorentz para modelizar el comportamiento de dichas nanopartículas. Para dímeros, como se origina una interacción entre las componentes, se ha hecho uso del método del dipolo acoplado.

Para partículas aisladas se ha representado mediante un programa desarrollado en MATLAB los coeficientes de scattering y las eficiencias surgidos a partir de la teoría de Mie, mientras que el campo eléctrico ha sido calculado mediante la aproximación dipolar concluyendo que:

- Para partículas de Oro hasta  $60\text{ nm}$  y de Galio hasta  $30\text{nm}$  las partículas se comportan como dipolos eléctricos. A medida que aumenta el tamaño surgen nuevos picos que se corresponden con contribuciones cuadrupolares eléctricas y dipolares magnéticas.
- En cuanto a la eficiencias, cuando las partículas son suficientemente pequeñas respecto de la longitud de onda, predomina la absorción, mientras que, al aumentar el tamaño el scattering va ganando importancia.
- Se ha observado una relación directa entre el aumento del tamaño de la partícula y el corrimiento hacia longitudes de onda mayores y ensanchamiento de los picos de las resonancias. Por otro lado, estos efectos de corrimiento y ensanchamiento son más importantes para partículas de Galio frente a las de Oro, lo que es debido a la elevada contribución de la parte imaginaria en su permitividad eléctrica.

- Cuando comparamos la intensidad dispersada en un punto de campo cercano y otro de campo lejano, aparece un desplazamiento de la resonancia plasmónica en campo cercano frente al lejano. Además, estas diferencias crecen a medida que aumenta el tamaño de la partícula.
- Por sus propiedades como sensor en aplicaciones médicas debido a su biocompatibilidad, también se ha estudiado la sensibilidad del Oro ante variaciones del índice de refracción. Se ha observado un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores al aumentar el valor del índice de refracción  $n$ , aspecto crucial para identificar posibles contaminaciones del medio. Para una partícula aislada de Oro de 50nm se ha obtenido una sensibilidad de 87.5 nm/RIU.

En cuanto a los dímeros, a partir de un programa desarrollado en MATLAB para realizar cálculos mediante el CDM, se ha concluido que:

- Al distanciarse lo suficiente las partículas dejan de interactuar entre ellas, pasando a comportarse como dipolos aislados.
- Analizando dos configuraciones distintas: longitudinal y transversal, se ha observado que la configuración longitudinal propicia la aparición de "hot spots" al acercar las partículas mucho mayores que en configuración transversal. Esto es debido a que al encontrarse los campos en la dirección del momento dipolar se produce una amplificación de este campo. En cambio, en configuración transversal se ha observado que los dipolos interactúan entre sí en campo lejano, algo que no ocurre en configuración longitudinal.
- Trabajando en configuración longitudinal, se ha observado un corrimiento hacia longitudes de onda mayores al disminuir el gap entre las partículas, manteniendo el radio de estas constantes. También es relevante destacar que a medida que se aumenta el radio las partículas, estas interactúan más para un mismo valor del gap, lo que hace que partículas más grandes sufran corrimientos mayores, haciendo que estos empiecen a notarse para mayores distancias entre partículas.
- Para dos partículas de Oro de 50nm de radio y un gap de 3nm, se ha observado, en el "hot spot", un desplazamiento de la posición de la resonancia plasmónica hacia longitudes de onda mayores al aumentar el índice de refracción. Se ha obtenido una sensibilidad de 137.5 nm/RIU.

Al comparar los resultados obtenidos de partículas aisladas con dímeros encontramos posiciones en las que el campo eléctrico difundido es más intenso ("hot spots"), lo cual puede ser aprovechado para aplicaciones en el ámbito de la espectroscopia. De hecho, al comparar la sensibilidad obtenida por una partícula de Oro y un dímero de Oro, nos encontramos que la sensibilidad del dímero es entorno a un 50% mayor.



# Bibliografía

- [1] S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [2] Mark I. Stockman. Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future. *Opt. Express*, 19(22):22029–22106, Oct 2011.
- [3] <https://www.ucm.es/data/cont/media/www/pag-17833/Resonancia%20por%20plasmones%20superficiales.pdf>. Last visited: 5/06/2021.
- [4] <https://www.iem.csic.es/cursos-iniciacion/ciem-12/Plasmonica%20y%20deteccion%20molecular.pdf>. Last visited: 5/06/2021.
- [5] F. Moreno, P. Albella, and M. Nieto-Vesperinas. Analysis of the spectral behavior of localized plasmon resonances in the near- and far-field regimes. *Langmuir*, 29(22):6715–6721, 2013. PMID: 23697884.
- [6] Bhavya Sharma, Renee R. Frontiera, Anne-Isabelle Henry, Emilie Ringe, and Richard P. Van Duyne. Sers: Materials, applications, and the future. *Materials Today*, 15(1):16–25, 2012.
- [7] J. Langer et al. Present and future of surface-enhanced raman scattering. *ACS Nano*, 14(1):28–117, 2020. PMID: 31478375.
- [8] M A Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(28):283001, jun 2011.
- [9] G. Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377–445, 1908.
- [10] C. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Science Paperback Series, 1998.
- [11] D.G. Steel and B. D. Guenther. *Encyclopedia of Modern Optics*. Elsevier Ltd., 1 edition, 2005.
- [12] M A Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(38):389501, sep 2012.
- [13] W. L. Barnes. Particle plasmons: Why shape matters. *American Journal of Physics*, 84(8):593–601, 2016.
- [14] E. J. Zeman and G. C. Schatz. An accurate electromagnetic theory study of surface enhancement factors for ag, au, cu, li, na, al, ga, in, zn, and cd. *Journal of Physical Chemistry*, 91(3):634–643, 1987.
- [15] S. B. Singham and C. F. Bohren. Light scattering by an arbitrary particle: the scattering-order formulation of the coupled-dipole method. *J. Opt. Soc. Am. A*, 5(11):1867–1872, Nov 1988.

- [16] <https://refractiveindex.info/>. Last visited: 28/04/2021.
- [17] Á. I. Barreda, D. Otaduy, R. Martín-Rodríguez, S. Merino, J. L. Fernández-Luna, F. González, and F. Moreno. Electromagnetic behavior of dielectric objects on metallic periodically nanostructured substrates. *Opt. Express*, 26(9):11222–11237, Apr 2018.
- [18] F. Michael Kahnert. Numerical methods in electromagnetic scattering theory. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 79-80:775–824, 2003. Electromagnetic and Light Scattering by Non-Spherical Particles.
- [19] <https://www.comsol.com/> Last visited: 18/05/2021.
- [20] E. Purcell and C. Pennypacker. Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains. *The Astrophysical Journal*, 186:705–714, 1973.
- [21] G. W. Mulholland, C. F. Bohren, and Kirk A. Fuller. Light scattering by agglomerates: Coupled electric and magnetic dipole method. *Langmuir*, 10(8):2533–2546, 1994.
- [22] R. Alcaraz de la Osa. *Nanostructured systems with arbitrary electric and magnetic properties : development and application of an extension of the discrete dipole approximation (E-DDA)*. PhD thesis, 7 2013.
- [23] Bruce T. Draine and Piotr J. Flatau. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am. A*, 11(4):1491–1499, Apr 1994.